This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06636768 5

(Tamnarvu)

3-PLD

4.–
Ag 21

X

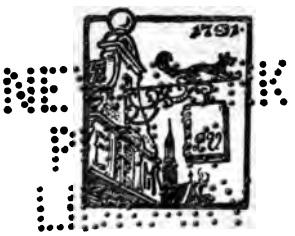
Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen.

Ein Beitrag zur Theorie homogener Systeme

von

G. Tammann
in Göttingen.

Mit 28 Abbildungen im Text.



Hamburg und Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.
1907.

PLD

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
538847
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R 1912 L

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

Metzger & Wittig, Leipzig.

Vorwort.

Seit längerer Zeit trug ich mich mit der Absicht, die Resultate meiner den Gegenstand dieses Buches behandelnden Arbeiten (Zeitschrift für physikalische Chemie 1893—1896 und Annalen der Physik und Chemie 1900) zusammenhängend darzustellen, wobei auch Einiges bisher nicht publizierte zu berücksichtigen war. Andere Arbeiten haben die Ausführung dieser Arbeit verzögert, bis ich schließlich im vergangenen Sommer die Zeit fand, den Plan zur Ausführung zu bringen. Trotzdem scheint mir das Erscheinen einer Zusammenfassung dieser Arbeiten noch zeitgemäß, denn es dürfte die Erkenntnis, daß die Berücksichtigung auch derjenigen Eigenschaften der Lösungen, welche die Theorie der verdünnten Lösungen in den Kreis ihrer Betrachtungen nicht ziehen konnte, notwendig ist, jetzt allgemeiner geworden sein.

Göttingen im Oktober 1906.

Aug. 6, 1912

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

I. Die Wärmeausdehnungen der Lösungen des Wassers . . 2

1. Das Verhalten der Lösungen zwischen 0° und 30° 3

2. Die Verschiebung der Temperatur des Minimums der Volumina durch Druck und die Verschiebung desselben durch Auflösen fremder Stoffe 9

a) Methode von Depretz und de Coppet zur Bestimmung der Temperatur des Maximums der Dichte aus der Abkühlungsgeschwindigkeit einer zylindrischen Wassermasse 14

b) Amagats Bestimmungen des Druckeinflusses auf die Temperatur des Volumen-Minimums beim Wasser 17

c) Erstreckt sich die Koinzidenz der reduzierten Isobaren des Wassers mit denen seiner Lösungen verschiedener Konzentration bis zur Temperatur des Volumen-Minimums? . 18

3. Die Ausdehnung des Wassers unter verschiedenen Drucken und die Ausdehnung der Lösungen bei höheren Temperaturen . . 22

a) Die Wärmeausdehnung des Wassers unter verschiedenen Drucken und die Wärmeausdehnung von Lösungen verschiedener Konzentration bei 50° 24

b) Die Volumenänderung des Wassers unter verschiedenen Drucken zwischen 100° und 150° und die entsprechenden Volumenänderungen der Lösungen verschiedener Konzentration 27

4. Der Unterschied in der Wärmeausdehnung der Lösungen in Wasser einerseits und der Lösungen in anderen Flüssigkeiten andererseits 29

II. Die physikalische Deutung des Satzes: Das Volumen der Lösungen verhält sich Temperaturänderungen gegenüber wie das Volumen des einem höheren Druck unterworfenen Lösungsmittels 31

III. Die Abhängigkeit des Volumens der Lösungen vom Druck 36

a) Prüfung der Formel (6) an den Versuchen Taits 39

b) Prüfung der Formel (1) an den Messungen Röntgens und Schneiders 42

c) Die Messungen von H. Gilbault 44

Seite

IV. Die Druck-Temperaturkurven der Lösungen bei konstantem Volumen 46
V. Zusammenfassung der Regeln über die Volumenänderungen der Lösungen bei Änderung der Temperatur und des Druckes 50
VI. Abnorme Ausdehnung der Lösungen 54
a) Die abnorme Wärmeausdehnung der Lösungen und die Abweichungen von der Theorie van't Hoffs des Ludwig-Soretschen Phänomens 59
VII. Das über die Wärmeausdehnung von Lösungen in Wasser vorliegende Beobachtungsmaterial 61
a) Die reduzierten Isobaren des Wassers 66
b) Die Wärmeausdehnung der Lösungen in Wasser . . . 67
c) Die Abhängigkeit der ΔK-Werte von der Konzentration, der Temperatur und der Natur des gelösten Stoffes . . 82
VIII. Die Wärmeausdehnung der Lösungen in Äthylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Aceton 90
a) Lösungen in Äthylalkohol 91
b) Lösungen in Äther 93
c) Lösungen in Schwefelkohlenstoff 94
d) Lösungen in Aceton 95
e) Abhängigkeit der ΔK-Werte von der Temperatur, der Konzentration, der Natur des gelösten Stoffes und der des Lösungsmittels 96
IX. Die Volumenänderungen bei der Bildung, Mischung und Neutralisation von Lösungen 98
a) Volumenänderungen bei der Auflösung 98
b) Volumenänderung beim Verdünnen von Lösungen . . . 102
c) Volumenänderungen bei der Neutralisation 103
d) Korrespondierende Lösungen 106
e) Die Wärmeausdehnungen von gemischten Lösungen . . 113
X. Die thermischen Eigenschaften der Lösungen 114
1. Die spezifischen Wärmen 114
a) Die Wärmekapazität des Lösungsmittels in Lösungen . 114
b) Die Wärmekapazität des gelösten Stoffes 119
c) Vergleich der Theorie mit der Erfahrung 120
2. Die Änderung der Wärmekapazität bei der Neutralisation . 126
3. Die Änderungen der spezifischen Wärmen von Lösungen mit der Temperatur 130
4. Die Temperaturänderungen bei adiabatischen Druckänderungen 131
5. Die Verdünnungswärmen 136
6. Die Änderungen des Energieinhaltes der Lösungen bei Änderung der Temperatur und des Druckes 139

Seite

XI. Der Einfluß des Druckes auf die Eigenschaften der Lösungen 141
1. Die Viskosität. 145
a) Der Einfluß des Druckes auf die Viskosität des Wassers 145
b) Der Einfluß des Druckes auf die Viskosität der NaCl-Lösungen 148
c) Die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Konzentration der Lösungen 151
2. Das elektrische Leitvermögen 155
a) Der Einfluß des Druckes auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung und der Natur des gelösten Elektrolyten . . . 155
b) Der Einfluß des Druckes auf den elektrischen Widerstand in Abhängigkeit vom Druck 159
3. Der Einfluß des Druckes auf das optische Drehungsvermögen, die Abhängigkeit desselben von der Konzentration und den Einfluß von Salzen auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers 165

XII. Über die Änderung der Brechungskoeffizienten bei der Verdünnung, der Bildung und der Neutralisation von Lösungen 169
a) Änderungen von n bei Konzentrationsänderungen der Lösungen 171
b) Volumen und Brechungskoeffizient bei der Bildung von Lösungen 172
c) Änderungen des Volumens und des Brechungskoeffizienten bei der Neutralisation 173

XIII. Die Oberflächenspannung in Beziehung zum inneren Druck der Lösungen 175

XIV. Über die Beziehungen des inneren Druckes zur Dampfspannung 179

Einleitung.

Mit der Theorie der verdünnten Lösungen begann die erfolgreiche Bearbeitung homogener Systeme. Dadurch, daß sich diese Theorie auf das Verhalten des gelösten Stoffes beschränkte, konnte sie das leisten, was sie geleistet hat. Auf Grund einfacher Vorstellungen hat sie eine Reihe von Erscheinungen und Eigenschaften der Lösungen miteinander verknüpft. Der gelöste Stoff ist einem Gase vergleichbar; dadurch wurden die Gasgesetze in ihrer erstaunlichen Einfachheit auf den gelösten Stoff anwendbar. Aber das ganze Gebiet der verschiedenen Eigenschaften umfaßt diese einfache Formel nicht, das Verhalten des Volumens der Lösungen gegenüber Druck- und Temperaturänderungen, der Energieinhalt der Lösungen, ihre Verdünnungswärmen, die Abhängigkeit mancher ihrer Eigenschaften von der Konzentration und dem Druck blieben durch jene Formulierung unberührt. Zu einer Aufklärung hierüber gelangt man erst durch die Erkenntnis, daß sich auch der Zustand des Lösungsmittels bei der Bildung der Lösung wesentlich ändert. Diese Änderung ist quantitativ formulierbar: Lösungen verhalten sich in vielen Beziehungen so, wie das einem bestimmten, höheren Druck unterworfene Lösungsmittel. Durch diese Erkenntnis ist eine Reihe von Eigenschaftsänderungen bei der Bildung der Lösungen zu verstehen und quantitativ die eine aus der anderen zu berechnen. Hierdurch gewinnt man aber einen Einblick in die inneren spezifischen Affinitätskräfte, welche zwischen dem gelösten Stoffe und dem Lösungsmittel wirken. Durch Verknüpfung beider Theorien wird man voraussichtlich die Theorie homogener Systeme auch für Temperaturgebiete, welche erheblich unterhalb der kritischen Temperatur der Lösungskomponenten liegen, erweitern können.

I. Die Wärmeausdehnungen der Lösungen des Wassers.

Kremers,[1] Gerlach,[2] Marignac,[3] de Heen[4] und Bremer[5] hatten die Ausdehnung zahlreicher Lösungen von Salzen in Wasser untersucht. Durch diese Arbeiten war festgestellt worden, daß mit steigender Konzentration des Salzes der Ausdehnungskoeffizient von der Temperatur unabhängiger wird. Besonders bei Temperaturen zwischen 0 und 30° ist die Volumenkurve des Wassers, die ein Minimum bei + 4° hat, stark gekrümmt; mit steigendem Salzgehalt streckt sie sich und wird einer geraden Linie immer ähnlicher, jemehr der Salzgehalt im Wasser wächst. Von 0° bis etwa 60° ist der Ausdehnungskoeffizient einer Salzlösung gröfser als der des Wassers, so daß schließlich bei einer Temperatur über 100° die bei 0° gleichen Volumina von Wasser und Lösung einander wieder gleich werden.

Diese nicht einfachen Verhältnisse der Ausdehnung in Abhängigkeit von der Konzentration konnten durch Vergleich der Wärmeausdehnungen der Lösungen mit denen des Wassers unter verschiedenen Drucken, die damals Amagat gerade bestimmt hatte, in eine einfache Regel[6] zusammengefaßt werden.

Ein bestimmtes Volumen einer Lösung in Wasser unter dem Druck 1 Atmosphäre dehnt sich beim Erwärmen genau so aus, wie das gleiche Volumen Wasser, welches sich unter einem konstanten höheren Druck befindet.

---

[1] *Pogg. Ann.* **100—120**, 1857—1863.

[2] Die spezifischen Gewichte der Salzlösungen. Freiberg 1859.

[3] *Arch. des sciences physiques et naturelles* **75** (1870), 273.

[4] *Mémoires couronnes de l'Acad. belgique* **31** (1881), 38.

[5] *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1888), 423.

[6] *Zeitschr. phys. Chem.* **11** (1893), 676 und **13** (1894), 174.

1. Das Verhalten der Lösungen zwischen 0^0 und 30^0.

Bei konstantem Druck ändert sich das Volumen des Wassers bei Änderung der Temperatur auf einer Kurve, die man als Volumenisobare bezeichnet. Je nachdem wir die Volumina auf eine konstante Masse oder auf ein konstantes Volumen bei einer bestimmten Temperatur beziehen, haben wir zwei Arten von Isobaren zu unterscheiden: Die auf die Gewichtseinheit der Flüssigkeit bezogenen Isobaren wollen wir schlechtweg als „Isobaren" und die auf ein und dasselbe Volumen bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck bezogenen Isobaren werden wir als „reduzierte Isobaren" bezeichnen. Aus experimentellen Gründen wählt man als Volumeneinheit das Volumen des Wassers bei der Temperatur $t = 0$ und dem Druck $p = 1$ Atmosphäre.

In Fig. 1 sind die reduzierten Isobaren des Wassers nach Amagat und in Fig. 2 sind die reduzierten Isobaren von Chlorcalciumlösungen verschiedener Konzentration wiedergegeben, indem die Volumina jeder Lösung auf ihr Volumen bei der Temperatur $t = 0$ als Einheit bezogen wurden. Vergleichen wir nun die reduzierten Isobaren des Wassers bei verschiedenen Drucken mit den reduzierten Isobaren der Lösungen verschiedener Konzentration bei demselben Druck $p = 1$ Atmosphäre, so übersieht man leicht, daß eine Drucksteigerung und ein Zusatz von $CaCl_2$ auf die Ausdehnung des Wassers denselben Einfluß ausüben; es wachsen nicht nur mit steigendem Druck einerseits und mit steigender Konzentration andererseits die Wärmeausdehnungen für gleiche Temperaturintervalle, sondern die Änderung der Gestalt der Isobaren ist auch dieselbe. Mit steigendem Druck und wachsender Konzentration strecken sich die bei kleinen Drucken und kleinen Konzentrationen erheblich gekrümmten Isobaren, indem sie sich bei höheren Drucken und höheren Konzentrationen in fast gerade Linien verwandeln, und schließlich sind der Druckeinfluß und der Einfluß der Konzentration auch darin einander ganz ähnlich, daß bei kleinen Drucken und kleinen Konzentrationen eine Änderung einer dieser Variabeln die Wärme ausdehnung des Wassers und die Form der Isobaren erheblich

stärker beeinflußt als dieselbe Änderung dieser Variabeln l höheren Werten derselben.

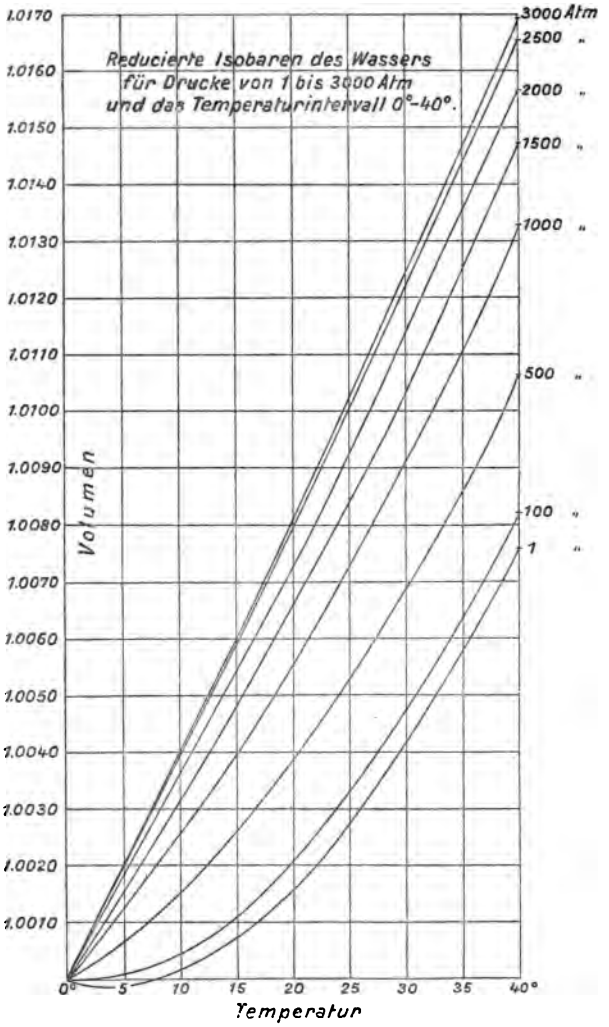


Fig. 1.

Nachdem in qualitativer Beziehung die Identität der Wirku gen des Druckes und der Konzentration des gelösten Stoffes auf d

Wärmeausdehnung des Wassers erwiesen ist, haben wir diese Identität noch quantitativ zu prüfen. Zu diesem Zweck suchen wir

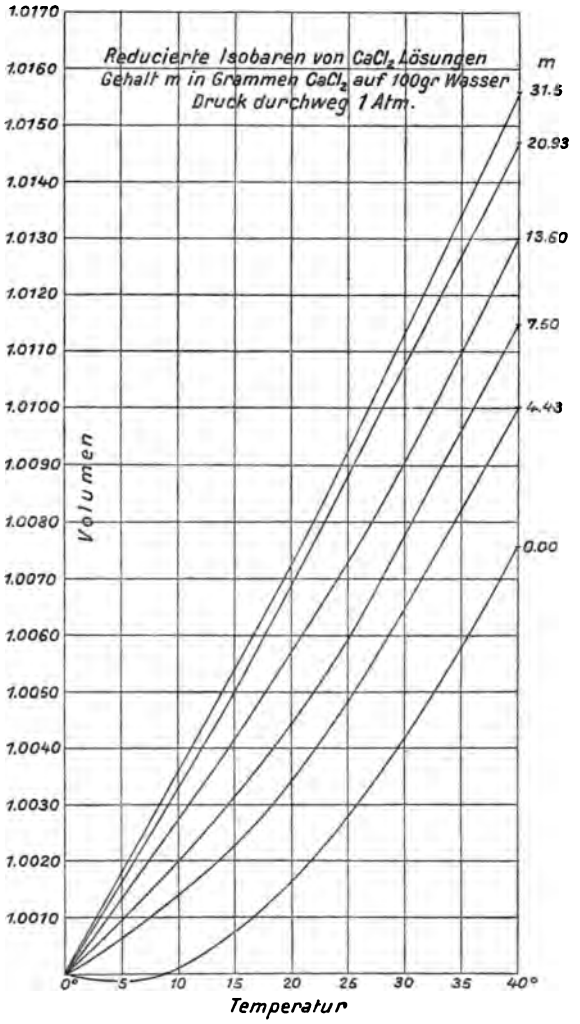


Fig. 2.

für die Volumina der Lösungen, reduziert auf das Volumen bei 0° unter dem Drucke $p = 1$ Atmosphäre, das demselben gleiche

Volumen auf den „reduzierten" Isobaren des Wassers unter dem Drucke p auf. Wenn diese Drucke bei ein und derselben Lösung bei verschiedenen Temperaturen unter sich übereinstimmen, so koinzidiert die reduzierte Isobare der Lösung für den Druck von 1 Atmosphäre mit der reduzierten Isobare des Wassers für den Druck von p Atmosphären und die Regel, daß sich Lösungen bei einem kleinen Druck wie das Lösungsmittel, das einem höheren Druck unterworfen ist, ausdehnen, gilt auch in quantitativer Beziehung.

Für das Temperaturintervall von 0^0 bis $+ 30^0$ besitzen wir für die Lösungen von fünf Stoffen die Volumenkurven nach sehr sorgfältigen Messungen von Marignac.[1] Marignac gibt die Volumina bis auf 0.00001 ihres Wertes. Nach dem Verlauf der Volumenkurve zu urteilen, dürften Fehler von 0.00003—0.00005 des Volumens nur in seltenen Fällen vorkommen. Ein solcher Fehler im Volumen entspricht bis 30^0 einem Temperaturfehler von 0.05—0.08^0. Bei der weitaus größten Anzahl von Bestimmungen sind die Abweichungen der beobachteten Volumina von den nach einer Interpolationsformel berechneten viel kleiner, etwa 0.00001 des Volumens.

Die Fehler, mit denen die Volumenordinaten der von Amagat bestimmten Isobaren des Wassers behaftet sind, müssen naturgemäß größer sein als die bei den Volumenbestimmungen unter gewöhnlichem Luftdruck. Dieselben dürften bei 30^0 zwischen 1—1000 Atmosphären bis auf 0.00005 des Volumens steigen, was einem Fehler in den Druckbestimmungen von 10 Atmosphären oder einem Temperaturfehler von 0.2^0 entspricht. Zwischen 1000—3000 Atmosphären Druck steigt der Fehler bis auf 0.00010 des Volumens, entsprechend einem Fehler in der Bestimmung des Druckes von 40 Atmosphären. Rechnet man hierzu noch einen Fehler, der bei der Interpolation der Volumina der Lösungen für die Temperaturen von Amagat gemacht wurde (derselbe mag im ungünstigsten Falle auf 0.00003 des Volumens wachsen), so

[1] *Arch. des sciences physiques et naturelles* **75** (1870), 273—303.

erhält man für den ungünstigsten Fall, daß die Fehler alle gleiche Vorzeichen haben, als Grenze der Übereinstimmung zwischen den Volumenkurven der Lösungen und den Isobaren des Wassers 0.00012 des Volumens zwischen 1—1000 Atmosphären und 0.00020 zwischen 1000—3000 Atmosphären; die Versuchsfehler wirken also dahin, daß die Volumenkurve der Lösung nicht mit der Isobare des Wassers vollständig koinzidiert, sondern benachbarte Isobaren bis 25 respektive 80 Atmosphären höheren oder niederen Drucks schneidet.

In folgender Zusammenstellung sind für die Lösungen der Zusammensetzung 1 Grammolekül Salz + n Grammoleküle Wasser die Drucke in Atmosphären derjenigen Isobaren, mit denen die Volumenkurve der Lösung bei der unter t angegebenen Temperatur zusammenfällt, verzeichnet. Aus den Drucken bei verschiedenen Temperaturen wurde für jede Lösung das arithmetische Mittel gebildet. Die Abweichungen vom Mittel befinden sich unter der Spalte Δ. Man ersieht, daß dieselben nur sehr selten die oben bezeichnete, von Versuchsfehlern herrührende Grenze überschreiten. Trotzdem kann man nicht behaupten, daß innerhalb jener Fehlergrenzen die Koinzidenz der Isobaren des Wassers mit den Volumenkurven wässeriger Lösungen eine ganz vollständige ist, man wird bemerken, daß in 13 von 19 Fällen die Drucke mit der Temperatur allmählich etwas ansteigen.

	HCl + 12.5 aq		HCl + 25 aq		HCl + 50 aq		HCl + 100 aq		HCl + 200 aq	
t^0		Δ		Δ		Δ		Δ		Δ
10	1400	−24	652	+12	350	+31	180	+ 1	86	+6
15	1416	− 8	652	+12	315	− 4	190	+11	81	+1
20	1440	+ 6	653	+13	317	− 2	180	+ 1	77	−3
30	1442	+18	605	−35	295	−24	165	−14	75	−5
	1424		640		319		179		80	

t^0	NaCl + 12.5 aq		NaCl + 25 aq		NaCl + 50 aq		NaCl + 100 aq		NaCl + 200 aq	
10	2100	−140	1202	−68	665	− 1	342	+5	183	0
15	2210	− 30	1234	−36	655	−11	330	−7	182	−1
20	2400	+160	1304	+34	674	+ 8	340	+3	184	+1
30	2248	+ 8	1342	+72	671	+ 5				
	2240		1270		666		337		183	

		H_2SO_4 +50aq	H_2SO_4 +100aq	H_2SO_4 +200aq	H_2SO_4 +400aq
t^0	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
10		1500 −137	674 −34	354 0	183 −4
15		1578 − 59	685 −23	330 −24	188 +1
20		1686 + 49	720 +12	352 − 2	188 +1
30		1784 +147	752 +44	380 +26	189 +2
		1637	708	354	187

	Na_2SO_4 +25aq	Na_2SO_4 +50aq	Na_2SO_4 +100aq	Na_2SO_4 +200aq	Na_2SO_4 +400aq
t^0					
10	2300 −32	1400 + 2	709 −50	387 −14	200 −18
15	2280 −52	1400 + 2	752 − 7	391 −10	210 − 8
20	2400 +68	1400 + 2	766 + 7	398 + 3	230 +12
30	2280 −52	1490 +92	766 + 7	404 + 5	216 + 2
40	2400 +68	1300 +98	805 +46	425 +24	233 +15
	2332	1398	759	401	218

Rohrzucker

	$C_{12}H_{22}O_{11}$ +25aq	$C_{12}H_{22}O_{11}$ +50aq	$C_{12}H_{22}O_{11}$ +100aq	$C_{12}H_{22}O_{11}$ +200aq	$C_{12}H_{12}O_{11}$ +400aq
t^0					
10	1154 −63	700 − 8	404 −4	215 −3	110 +4
15	1240 +23	700 − 8	415 +7	226 +8	106 +1
20	1224 + 7	712 + 4	410 +2	213 −5	107 +2
30	1250 +33	720 +12	404 −4	219 +1	97 −8
	1217	708	408	218	105

Man muß also den äußeren Druck auf recht erhebliche Werte steigern, um zu erzwingen, daß sich das Wasser wie eine Lösung unter dem äußeren Druck $p = 0$ ausdehnt. Diese Steigerung des äußeren Druckes möge durch das Symbol ΔK bezeichnet werden. Da ΔK in recht weiten Konzentrationsintervallen sich proportional der Konzentration c ändert,

$$\frac{\Delta K}{c} = \beta ,$$

so braucht man den Wert der Konstanten β aus nur einem Versuch über die Wärmeausdehnung der Lösung zu ermitteln, (man bestimmt am besten die Wärmeausdehnung der Lösung zwischen 0^0 und 10^0) und kann dann für eine Reihe von Lösungen verschiedener Konzentrationen die Wärmeausdehnungen bis 30^0 dem Diagramm Fig. 1 oder der Tabelle Kap. VIIa entnehmen. Auf

die Abweichungen von diesen Gesetzen der Wärmeausdehnungen wird in Kap. VI eingegangen werden.

2. Die Verschiebung der Temperatur des Minimums der Volumina durch Druck und die Verschiebung desselben durch Auflösen fremder Stoffe.

Das Wasser besitzt bekanntlich ein Maximum der Dichte bei ca. 4°,0. Die Temperatur dieses Maximums wird sowohl durch Drucksteigerung als auch durch Auflösen von fremden Stoffen im Wasser zu tieferen Temperaturen verschoben, die Wirkungen des äußeren Druckes und die des aufgelösten Stoffes auf das Wasser sind also in dieser Hinsicht qualitativ dieselben. Wir wollen zuerst die Frage, von welchen anderen Eigentümlichkeiten des Wassers die Temperaturerniedrigung des Maximums der Dichte durch Druck abhängt, beantworten. Die hier nicht ganz einfachen Verhältnisse überblickt man leicht an einem räumlichen Modell. Als solches kann ein Bogen Papier dienen, den man auf die Hand legt und durch Druck der Finger etwas krümmt. Hält man diese rinnenförmige Fläche so vor sich, daß die Richtung der Rinne auf den Beschauer weist und sich zu demselben hin etwas senkt, so kann man an dieser Fläche die geometrischen Ursachen der Verschiebung des Volumenminimums leicht auffinden. Die auf den Beschauer zulaufenden Schnitte sind die Isothermen und die die Isothermen senkrecht schneidenden Schnitte sind die Isobaren. Wenn die Isothermen einander parallel verlaufen, was der Fall sein würde, wenn die beiden Kanten der Rinne einander parallel sind, so geht durch die Minima aller Isobaren dieselbe Isotherme; das Minimum der Rinne liegt dann also auf einer Geraden, welche den auf den Beschauer gerichteten Kanten des Papiers parallel ist, und der Druck ist ohne jeden Einfluß auf die Temperatur des Minimums. Hebt man den Parallelismus der Isothermen dadurch auf, daß man den Druck der Finger nicht mehr gegeneinander, sondern aneinander vorbei wirken läßt, so verschieben sich die Minima der Isobaren in der Richtung zum Beschauer

(also mit steigendem Druck) nach der Seite der Rinne hin, auf welcher die Isothermen steiler verlaufen.

Verliefen also die Volumenisothermen des Wassers einander parallel, so müßte die Temperatur des minimalen Volumens unabhängig vom Druck sein; wenn der Verlauf der Volumenisothermen des Wassers mit steigender Temperatur ein steilerer wird, so wird durch Druck die Temperatur des Maximums der Dichte erhöht, im entgegengesetzten Falle aber erniedrigt. Nun lehrt die Erfahrung, daß die Kompressibilität des Wassers, welche der Richtung der Isothermen proportional ist, mit steigender Temperatur von 0^0 bis 40^0 abnimmt, woraus folgt, daß die Temperatur des Volumenminimums durch Druck erniedrigt werden muß.

Eine quantitative Beziehung zwischen der Erniedrigung der Temperatur des Volumenminimums durch Druck und den Änderungen der Kompressibilität haben van der Waals[1] und späterhin Puschl[2] gegeben. Diese Beziehung kann in übersichtlicherer Weise am Raummodell, Fig. 4, abgeleitet werden. Trägt man in ein rechtwinkliges Koordinatensystem auf der p, t Ebene Vertikale auf, deren Längen proportional dem Volumen des Wassers bei den entsprechenden Drucken und Temperaturen sind, und verbindet die Endpunkte der Vertikalen durch eine Fläche, so erhält man die Volumenfläche des Wassers. In Fig. 3 ist ein Stück derselben für ein Temperaturintervall bei $+4^0$ dargestellt. Die Isobare 1,2 möge sich auf den Druck $p = 1$ und die Isobare 3,4 auf den Druck $1 + \Delta p$ beziehen. Das Isothermenstück 1,3 soll zur p,t Ebene stärker geneigt sein, als das Isothermenstück 2,4, und die Neigung der Isothermen zwischen diesen beiden Isothermen ändere sich kontinuierlich bei Änderung der Temperatur, indem mit steigender Temperatur die Neigung der Isothermen abnimmt, entsprechend der Tatsache, daß mit steigender Temperatur die Kompressibilität des Wassers abnimmt. Die Minima der Isobaren verschieben sich dann auf einer räum-

---

[1] *Archives Neerlandaises Haarlem* **12** (1877).

[2] *Wiener Sitzungsberichte* **101** (1892).

lichen Kurve, deren Gestalt von einer Geraden nicht merklich abweichen möge. Die Projektion dieses Kurvenstückes auf die p, t Ebene $a_1 b_1$ gibt den Einfluß des Druckes auf die Temperatur des Volumenminimums $\frac{\Delta t_m}{\Delta p_m}$. In jedem Punkt der Linie $a b$ ist die Gleichung $\frac{d_p v}{d t} = 0$ [1] erfüllt, die Ebene $a c b d$ wird also das

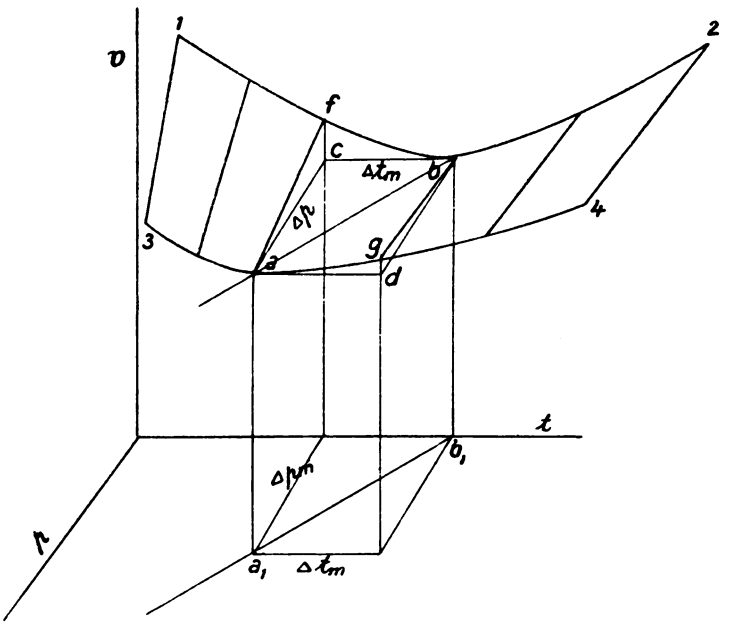


Fig. 3.

Flächenelement $a f b g$ längs der Geraden $a b$ berühren. Nun gilt für jeden beliebigen Punkt f in der Nähe der Linie $a b$ die Identität:

$$\frac{cf}{\Delta t_m} \Delta t_m = \frac{cf}{\Delta p_m} \Delta p_m \cdot \qquad (1)$$

[1] Der Index beim Differentialzeichen bedeutet, daß die betreffende Variable (hier der Druck p) konstant gehalten wird.

Ferner ist

$$\frac{cf}{\Delta t_m} = \frac{d_p{}^2 v}{dt^2} \text{ und } \frac{cf}{\Delta p_m} = -\frac{d\frac{dv}{dp}}{dt} = -\frac{d\frac{dv}{dt}}{dp}.$$

Nach Einführung dieser Werte in Gleichung (1) ergibt sich:

$$\frac{\Delta t_m}{\Delta p_m} = -\frac{\frac{d^2 v}{dp\,dt}}{\frac{d^2 v}{dt^2}} \quad . \tag{2}$$

Bezeichnet man mit a den Ausdehnungskoeffizienten $\frac{1}{v_p}\frac{d_p v}{dt}$, so wird die Formel etwas übersichtlicher, nämlich:

$$\frac{\Delta t_m}{\Delta p_m} = -\frac{\frac{d_t a}{dp}}{\frac{d_p a}{dt}} \quad . \tag{3}$$

Der Quotient der Änderungen, welche der Ausdehnungskoeffizient durch Änderung des Druckes und der Temperatur erleidet, ist also gleich dem Druckeinfluß auf die Temperatur des Maximums der Dichte. Da $\frac{d_t a}{dp}$ und $\frac{d_p a}{dt}$ beide beim Wasser positiv sind, so muß die Temperatur des Volumenminimums des Wassers durch Drucksteigerung zu tieferen Temperaturen verschoben werden.

Wenn bezüglich der Temperaturverschiebung des Volumenminimums die Lösungen in Wasser sich wie Wasser, das einem bestimmten höheren Druck ΔK unterworfen ist, verhalten, so müssen betreffs der Abhängigkeit der Temperatur des Volumenminimums t_m des Wassers und der einer Lösung t'_m die Beziehungen

$$\begin{aligned} t_m &= f(p) \\ \text{und} \qquad & \qquad (4) \\ t'_m &= f(\Delta K + p) \end{aligned}$$

gelten. Gelten die Gleichungen (4), so folgt aus ihnen die Beziehung:

$$\left(\frac{dt_m}{dp}\right)_{\Delta K + p} = \left(\frac{dt'_m}{dp}\right)_p. \tag{5}$$

Bezeichnet man den Ausdehnungskoeffizienten der Lösung mit a_1 und den des Wassers mit a, so folgt aus (3) und (5) die Beziehung:

$$\frac{\left(\frac{da}{dp}\right)_{\Delta K+p}}{\left(\frac{da}{dt}\right)_{\Delta K+p}} = \frac{\left(\frac{da_1}{dp}\right)_p}{\left(\frac{da_1}{dt}\right)_p} . \tag{6}$$

Ein zuverlässiges Beobachtungsmaterial, an dem diese Beziehungen geprüft werden könnten, steht vorderhand nicht zur Verfügung; auch sind die Differentialquotienten von a nach t und p der Beobachtung nicht direkt zugänglich, sondern müssen aus Messungen des Volumens bei verschiedenen Werten von p und t abgeleitet werden, hierzu fehlt aber wieder das geeignete Versuchsmaterial. Nur für das Wasser selbst liegen Messungen von Amagat[1] vor. An diesen könnte die Prüfung der Gleichung (3) wohl mit einem besseren Resultat ausgeführt werden, als es die diesbezüglichen Untersuchungen von van der Waals und Puschl an weniger guten Beobachtungen ergaben.

Zur Entscheidung einer anderen Frage, nämlich folgender: „Wird die Temperatur des Volumenminimums durch Zusatz eines löslichen Stoffes in einer Weise verschoben, die ihrer Wärmeausdehnung entspricht?“ besitzen wir die nötigen Beobachtungen. Man kann also zeigen, daß der Druck ΔK, welcher die Wärmeausdehnung des Wassers der Ausdehnung einer Lösung zwischen 10^0 und 40^0 gleich macht, mit dem experimentell ermittelten Druckeinfluß auf die Temperatur des Volumenminimums des Wassers $\frac{\Delta t_m}{\Delta p}$ und der Verschiebung der Temperatur des Volumenminimums der betreffenden Lösung $(t_m - t'_m)$ durch folgende Beziehung verknüpft sind:

$$\Delta K \frac{\Delta t_m}{\Delta p} = (t_m - t'_m). \tag{7}$$

Dadurch ist eine Methode zur Bestimmung der ΔK-Werte aus der Temperaturverschiebung des Volumenminimums der

[1] loc. cit. Tabelle N. 73.

Lösungen gegeben, deren experimentelle Ausführung gewisse Vorzüge besitzen kann und deren Anwendung besonders bei denjenigen Stoffen, deren Lösungen bei Entfernung von der Temperatur des Volumenminimums Abweichungen von der Koinzidenz mit den Isobaren des Wassers aufweisen, aus theoretischen Gründen von besonderem Wert ist. Bevor wir die Zulässigkeit der Gleichung (7) an den vorhandenen Beobachtungen erweisen, wird es deshalb angebracht sein, die experimentellen Methoden zur Bestimmung von $\frac{dt_m}{dp}$ und $(t_m - t'_m)$ kennen zu lernen.

a) Methode von Depretz und de Coppet[1] zur Bestimmung der Temperatur des Maximums der Dichte aus der Abkühlungsgeschwindigkeit einer zylindrischen Wassermasse.

Läßt man in einem Gefäß Wasser von $+7^0$ bis $+1^0$ sich abkühlen, so stellt sich zuerst im Wasser eine Strömung her, durch welche die peripheren kälteren Schichten zu Boden sinken, während die wärmeren Schichten zentral aufsteigen. Wenn die Temperatur der peripheren Schichten unter eine gewisse Temperatur, die von der Höhe der Schicht abhängt, sinkt, so kehrt sich die Richtung dieses Stromes um. Während dieser Umkehr wird die Temperatur der betreffenden Schicht sich erheblich langsamer als vorher und nachher ändern, weil zu dieser Zeit eine die Abkühlung beschleunigende Konvektionsströmung fehlt. Setzt man in das Wasser mehrere Thermometer, so daß sich ihre Kugeln in verschiedener Höhe und verschiedenen Abständen von der Achse des Gefäßes befinden, so werden dieselben bei verschiedenen Temperaturen eine erhebliche Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit der sie bestreichenden Wasserschichten während der Umkehr der Konvektionsströmung zeigen. Stellt man nach einem solchen Abkühlungsversuch einen Erwärmungsversuch an, indem man dafür Sorge trägt, daß die Anfangs-

[1] *Ann. Chim. et Phys.* [7] **3** (1894) und **28** (1903).

temperaturen beider Versuche um gleich viel von der Temperatur des Maximums der Dichte differieren, so werden die Thermometer wiederum bei verschiedenen Temperaturen eine Verzögerung der Erwärmungsgeschwindigkeit, entsprechend der Stromumkehr, angeben. Da aus Gründen der Symmetrie diese Temperaturen sich beim Abkühlungsversuch um ebensoviel wie beim Erwärmungs-

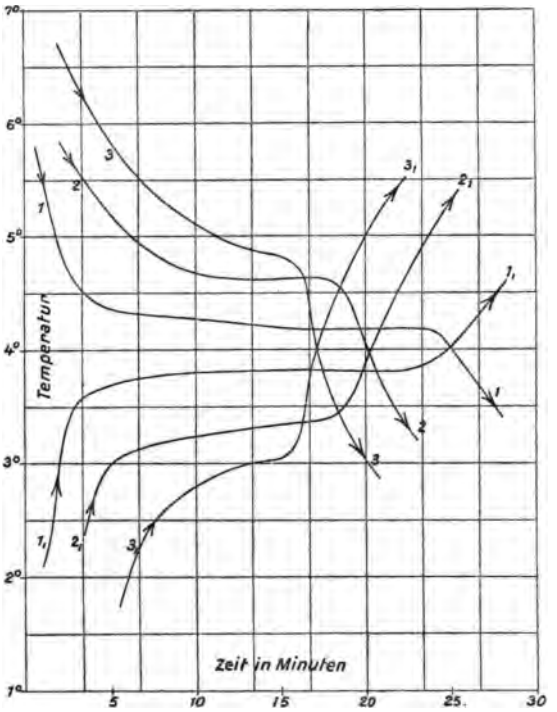


Fig. 4.

versuch von der Temperatur des Maximums der Dichte unterscheiden, so braucht man aus beiden nur das Mittel zu nehmen, um so die Temperatur der maximalen Dichte zu ermitteln.

Fig. 4 gibt die Resultate eines Versuchs von de Coppet wieder. Die Abkühlungs- und Erwärmungskurven sind durch Pfeile voneinander unterschieden. Man sieht, daß während der Abkühlung und Erwärmung die Temperatur eine Zeitlang sich

konstant erhält. Man kann nun zur Mittelbildung sowohl die Temperaturen als auch die Durchschnittspunkte der Kurven *1* und *1'*, *2* und *2'*, *3* und *3'* und schließlich noch die Durchschnittspunkte *1* und *2*, *1'* und *2'* usw. verwenden. Man erhält also zur Bildung des Generalmittels folgende Werte:

Bezeichnung der Kurven	Temperatur der Schnittpunkte	
1 1′	4.01	
2 2′	3.99	
3 3′	4.05	
1 2	4.18	3.99
1′ 2′	3.81	
1 2′	4.18	3.99
2 1′	3.80	
2 3	4.62	4.00
2′ 3′	3.38	
1 3	4.17	4.00
1′ 3′	3.84	
1 3′	4.17	4.00
3 1′	3.83	
		4.004 ± 0.013.

Die Methode von Depretz und de Coppet zur Bestimmung der Temperatur des Maximums der Dichte gibt also die gesuchte Temperatur bis auf $\pm 0.01^0$, um dieselbe Genauigkeit mit der dilatometrischen Methode zu erreichen, müßten die Volumina des Wassers auf mindestens 0.000001 genau bestimmt werden. Es scheint also, daß man bei Anwendung der Methode von Depretz und de Coppet zur Feststellung des Druckeinflusses auf die Temperatur des Maximums der Dichte des Wassers viel leichter zu erheblich genaueren Resultaten kommen kann, als es Amagat bei Benutzung der dilatometrischen Methode möglich war. Wegen ihrer Präzision und Handlichkeit wird sich wohl diese Methode auch zum Studium der stöchiometrischen Gesetze, denen die Wirkung von gelösten Stoffen auf die Temperatur des Maximums der Dichte unterliegt, und zur direkten experimentellen Bestimmung des Druckeinflusses auf die Temperatur des Volumenminimums des Wassers und seiner Lösungen empfehlen.

b) Amagats[1] Bestimmung des Druckeinflusses auf die Temperatur des Volumenminimums beim Wasser.

Amagat füllte ein Dilatometer mit Wasser, brachte in das Dilatometerrohr einen Quecksilberfaden und versenkte darauf das Dilatometer in den Flüssigkeitsbehälter eines Druckapparates. Steigert man nun den Druck, so wird der Quecksilberfaden im Dilatometerrohr wandern. Den Druck, bei welchem die Quecksilberkuppe eine Marke berührt, kann man leicht ermitteln, indem man entweder durch ein druckfestes Fenster die Marke beobachtet, oder indem man als Marke einen dünnen Platindraht einschmilzt und die Berührung desselben mit dem Quecksilberfaden an einem Galvanometer beobachtet.

Indem Amagat die Temperatur des Dilatometers von Grad zu Grad zwischen 0° und 10° änderte, bestimmte er die Drucke, bei denen die Berührung des Quecksilberfadens mit der Marke eintrat. Die so bestimmten Drucke stellte Amagat in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dar, die Minima dieser Kurven geben, wenn die Kompressibilität und Wärmeausdehnung des Glases zu vernachlässigen sind, die Temperatur und den Druck des Volumenminimums. Um diese Bestimmung für einen höheren Druck zu wiederholen, braucht man nur dem Dilatometer eine kleine Menge Wasser hinzuzufügen. Fig. 5 ist die Kopie des Diagrammes von Amagat. Die Drucktemperaturkurven sind einander parallel verschoben, so daß dieselben bei der Temperatur 0° alle zusammen fallen, infolgedessen liest man auf der Druckachse nur die Druckänderungen ab; addiert man diese zu den Drucken, die den Drucktemperaturkurven beigeschrieben sind, so erhält man die absoluten Drucke.

Aus diesem Diagramm entnahm Amagat folgende Koordinaten der Minima des Volumens.

Druck in Atmosphären	Temperatur
41.6	3.3°
93.3	2.0°
144.9	0.6°
197	etwas unter 0°

[1] *Ann. Chim. et Phys.* [6] **29** (1893), 127.

Hieraus ergibt sich, daß für den Druckzuwachs von 1 Atmosphäre die Temperatur des Volumenminimums um 0.0217° er-

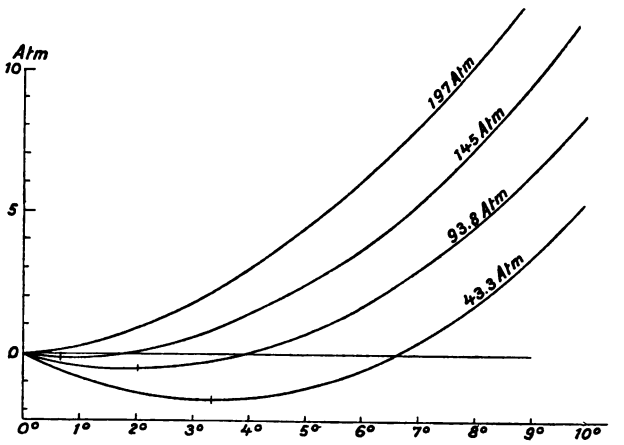


Fig. 5.

niedrigt wird, oder daß eine Drucksteigerung von 46.1 Atmosphären die Temperatur des Volumenminimums um 1° erniedrigt.

$$\frac{\Delta t_m}{\Delta p_m} = -0.0217°.$$

Diese Zahl weicht etwas von der, die Amagat angab, nämlich 0.0235°, ab, weil jetzt bei der Berechnung von $\frac{\Delta t_m}{\Delta p_m}$ alle Bestimmungen Amagats berücksichtigt wurden, indem jede mit Ausnahme der letzten mit einem Gewicht, welches proportional dem Druck ist, in Rechnung kam.

c) Erstreckt sich die Koinzidenz der reduzierten Isobaren des Wassers mit denen seiner Lösungen verschiedener Konzentration bis zur Temperatur des Volumenminimums?

Zur Prüfung dieser Frage kann man zwei verschiedene Wege betreten. Entweder vergleicht man den Druck ΔK_m, der sich aus Gleichung (7) S. 13 durch Einführung des experimentell ermittelten Wertes $t_m - t'_m$ ergibt, mit dem Druck ΔK, der auf

Wasser ausgeübt werden muß, damit das reduzierte Volumen des Wassers mit dem der Lösung für den Druck $p = 0$ übereinstimmt, oder man entnimmt nach Berechnung von ΔK_m den reduzierten Isobaren des Wassers auf Fig. 1 oder der Tabelle Kap. VIIa die Werte des reduzierten Wasservolumens, welche man mit dem reduzierten Volumen der Lösungen vergleichen will.

Die Resultate, die sich nach dem ersten Verfahren für einige Lösungen ergeben, sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Man findet die von verschiedenen Beobachtern bestimmte Erniedrigung der Temperatur des Volumenminimums Δt_m, die mittels dieser und der Formel (7) S. 13 berechneten Werte ΔK_m und schließlich die Mittel der aus den Bestimmungen von Marignac zwischen 0° und 40° abgeleiteten ΔK Werte.

Lösung	Δt_m		ΔK_m		ΔK
	Depretz	Rosetti			
NaCl + 200 aq	3.7	3.7	157	157	183
NaCl + 100 aq	7.7	7.8	327	331	337
NaCl + 50 aq	17.5	16.7	744	710	666
	Depretz				
Na_2SO_4 + 400 aq	4.4		187		200
Na_2SO_4 + 200 aq	8.4		357		387
Na_2SO_4 + 100 aq	16.5		701		709
Rohrzucker	de Coppet				
$C_{12}H_{22}O_{11}$ + 400 aq	2.25		96		105
$C_{12}H_{22}O_{11}$ + 200 aq	4.48		190		215

Ferner sind in folgender Tabelle für die Konzentration n Grammoleküle in 1000 g Wasser die Werte $\frac{\Delta t_m}{10m} M$, wo M das Molekulargewicht und m die Anzahl Gramm des gelösten Stoffes in 100 g Wasser bedeuten, nach den Messungen von de Coppet und Möller zusammengestellt. Multipliziert man jenen Quotienten mit 46.1, so erhält man die ΔK-Werte pro 1 Grammolekül auf 1000 g Wasser in Atmosphären, und vergleicht man diese Werte mit den aus den Wärmeausdehnungen der Lösungen zwischen 5° und 30° ermittelten analogen Quotienten der vorletzten Reihe, so findet man, daß die Abweichungen 9% nicht übersteigen, ob-

wohl sich die aus den Wärmeausdehnungen berechneten Quotienten größtenteils auf erheblich konzentriertere Lösungen als die aus den Δt_m-Werten berechneten beziehen.

	n	$\frac{\Delta t_m}{10\,m} M$	$\frac{\Delta t_m}{10\,m} M\,46.1$	n	$\frac{\Delta K}{10\,m} M$	Δ
Rohrzucker[1]	0.1 —0.4	16.0	773	0.1	752	+ 21
Pyrogallol[2]	0.04—0.3	8.8	406	0.5	441	— 35
Traubenzucker[2]	0.1 —0.2	10.1	461	1.0	450	+ 11
Oxalsäure[2]	0.04—0.15	12.2	558	0.5	558	0
Weinsäure[2]	0.04—0.13	15.7	723	0.5	795	— 72
Na_2SO_4[3]	0.05	33.0	1518	0.1	1480	+ 38
K_2SO_4[3]	0.05	30.4	1398	0.2	1298	+ 100
H_2SO_4[3]	0.05	28.8	1324	0.1	1372	— 48
NaCl[4]	0.1	13.2	607	0.3	660	— 53
KCl[4]	0.1	11.6	512	0.5	447	+ 65
NH_4Cl[4]	0.1	7.2	331	2.0	302	+ 29

Die Resultate, die sich nach dem zweiten Verfahren für einige Lösungen des Na_2CO_3 ergeben, übersieht man in folgender Tabelle: Den Angaben von Bremer[5] über die Ausdehnungen der Lösungen von Na_2CO_3 beim Druck $p = 1$ sind die Werte $\frac{v_t - v_{t=0}}{v_{t=0}}$ für die Temperaturen 10, 20 und 30° entnommen und in der Rubrik gefunden verzeichnet. Die Werte $t_m - t'_m$ sind aus den Angaben von Depretz interpoliert und mit ihnen sind die Werte ΔK_m berechnet, mit deren Hilfe schließlich aus dem Diagramm Fig. 1 die Werte $\frac{v_t - v_{t=0}}{v_{t=0}}$ entnommen und in der Rubrik berechnet verzeichnet sind. Die Abweichungen der gefundenen und angegebenen Ausdehnungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

---

[1] de Coppet, *Ann. Chim. et Phys.* [7], **3** 1894.
[2] W. Müller, *Zeitschr. phys. Chem.* **48** (1903), 109.
[3] de Coppet, *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.* **29** (1892), 110.
[4] de Coppet, *Compt. Rend.* **132**, 1218.
[5] *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 423.

Tabelle.

Wärmeausdehnung der Lösungen von Na_2CO_3.

g Salz in 100 g Wasser .	3.24		7.46		10.14	
$t_m - t'_m$	9.7		21.5		29.4	
ΔK in Atmosphären . .	550		1220		1680	
Wärmeausdehnung von 10 l Lösung in ccm	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
von 0—10°	16	20	27	22	28	30
von 0—30°	71	80	100	87	98	103
von 0—50°	150	161	180	170	183	192

Um schließlich eine allgemeine Übersicht über den Einfluß des Druckes auf die reduzierten Isobaren des Wassers in der

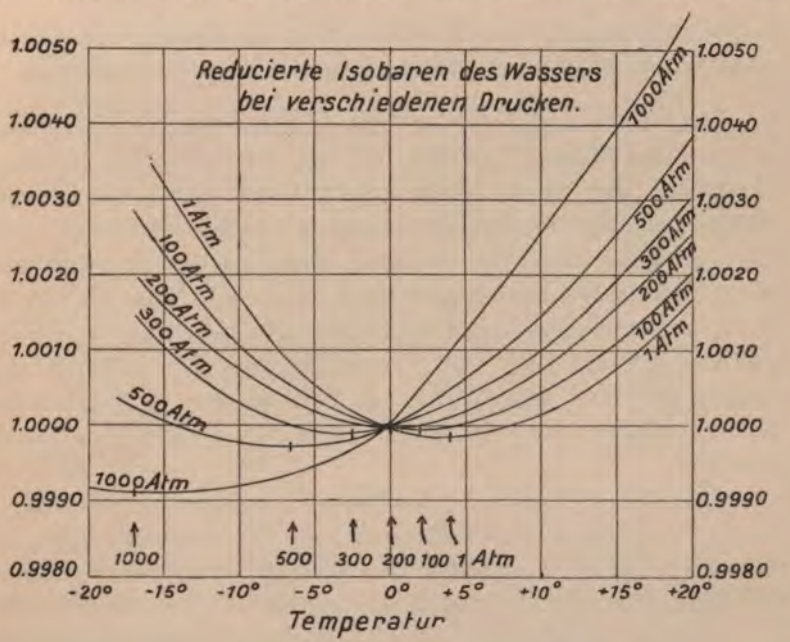


Fig. 6.

Nähe ihres Minimums zu geben, wurde in Fig. 6 die Isobare des Wassers für den Druck $p = 1$ Atmosphäre nach den Bestimmungen von Pierre, Weidner und Rosetti (Landolt-Börnstein-Tabellen) gezeichnet. Die Isobarenstücke für höhere

Drucke sind nach den Angaben von Amagat[1] konstruiert. Angaben über die Volumina des Wassers bei Drucken über 1 Atmosphäre liegen für Temperaturen unter 0° nicht vor, infolgedessen ist der Verlauf dieser Stücke der Isobaren unsicher, obwohl diese Unsicherheit durch den Umstand, daß die Temperaturen der Volumenminima aus den Bestimmungen Amagats über die Temperaturverschiebung des Volumenminimums durch Druck extrapoliert wurden, etwas eingeschränkt ist. Beobachtungen zur Konstruktion des analogen Diagramms über den Einfluß der Konzentration auf die Form und Lage der Isobaren von Lösungen liegen nicht vor.

3. Die Ausdehnung des Wassers unter verschiedenen Drucken und die Ausdehnung der Lösungen bei höheren Temperaturen.

Über den Verlauf der auf das Volumen bei 0° reduzierten Isobaren des Wassers zwischen 0° und 200° gibt Fig. 7 einen Überblick. Man sieht, daß zwischen 0° und 125° die Isobare größeren Druckes die Isobare kleineren Druckes überlagert, bei 125° schneiden sich die Isobaren verschiedener Drucke. Bei dieser Temperatur werden also die Volumen des Wassers, welche bei 0° unter verschiedenen Drucken einander gleich waren, wieder gleich. Oberhalb 125° ist die Reihenfolge der Isobaren bei steigendem Druck die normale, es nehmen hier, wie bei allen anderen Stoffen, die Ordinaten der Isobaren mit steigendem Druck ab.

Zwischen 0° und 125° nehmen entsprechend der abnormen Lage der Isobaren die Differenzen der Wärmeausdehnung des Wassers unter zwei verschiedenen Drucken zuerst beim Steigen der Temperatur bis 50° zu, dann aber ab.

Bei der Temperatur von 50° liegen also hinsichtlich der Abhängigkeit der Wärmeausdehnung des Wassers vom Druck ganz eigentümliche Verhältnisse vor, die wir im Verhalten der Lösungen wiederfinden müssen, wenn dieselben sich so ausdehnen

---

[1] *Ann. Chim. et Phys.* [6] **29** (1893), Tab. 62.

wie Wasser, das einem bestimmten, konstanten Druck unterworfen ist.

Bei 125° findet sich, wie oben erwähnt, eine andere Eigentümlichkeit des Wassers. Bei dieser Temperatur werden die auf das Volumen 0° reduzierten Volumina des Wassers unter verschiedenen Drucken, welche bei 0° untereinander gleich sind,

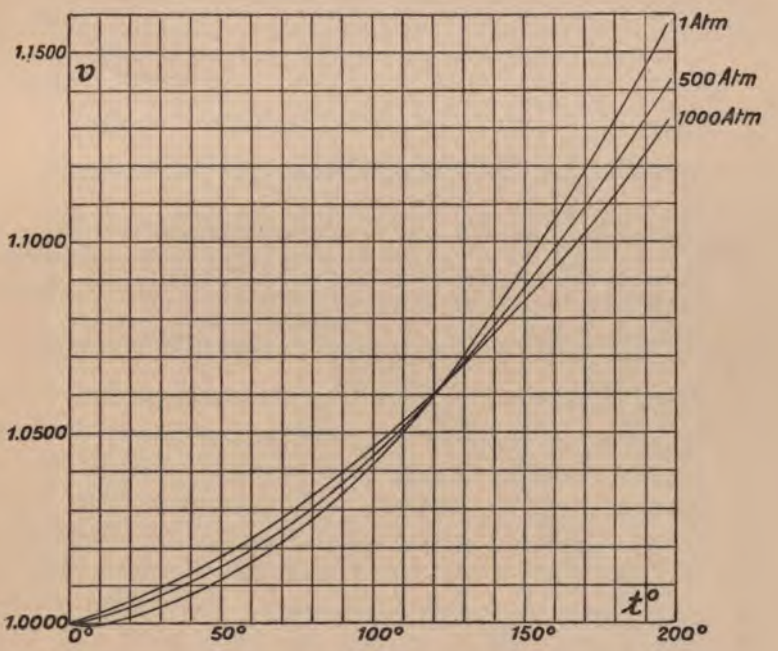


Fig. 7.

einander wieder gleich, indem bei dieser Temperatur die Unterschiede im Volumen bei verschiedenen Drucken ihr Vorzeichen wechseln. Auch diese Eigentümlichkeit müssen wir bei den Lösungen in Wasser wiederfinden, wenn ihre Wärmeausdehnung sich wie die des Wassers unter einem gewissen konstanten Druck vollzieht. Wir wollen nun auf diese beiden Punkte näher eingehen.

a) Die Wärmeausdehnung des Wassers unter verschiedenen Drucken und die Wärmeausdehnung von Lösungen verschiedener Konzentration bei 50°.

Stellt man die von Amagat bestimmten Ausdehnungskoeffizienten $\frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta t}$ für Wasser unter verschiedenen Drucken in Ab-

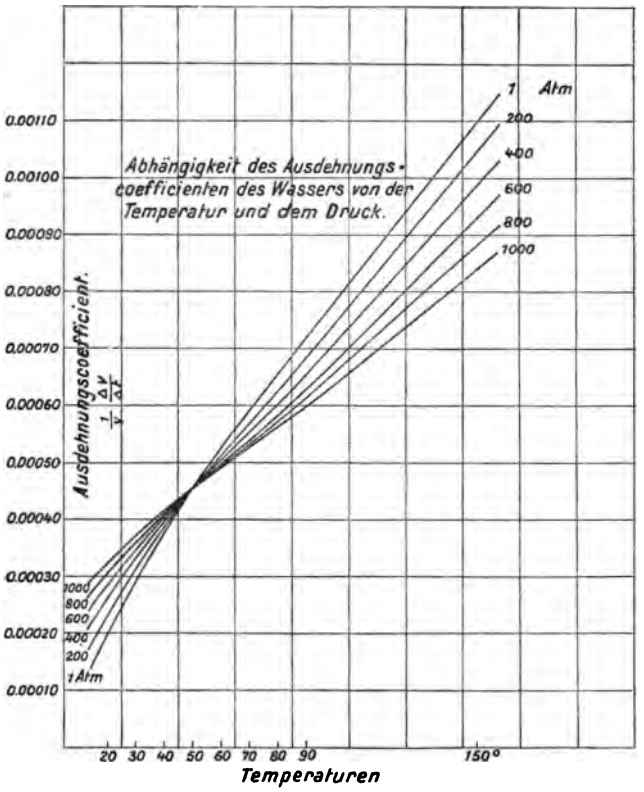


Fig. 8.

hängkeit von der Temperatur graphisch dar, so treten die Anomalien im Einfluß des Druckes auf die Wärmeausdehnung des Wassers deutlich zutage (Fig. 8). Zwischen 0° und 50° wächst mit steigendem Druck der Ausdehnungskoeffizient; dieses Verhalten kommt nur bei Wasser, nicht aber bei anderen Flüssigkeiten

vor. Bei 50° sind die Ausdehnungskoeffizienten des Wassers einander gleich und oberhalb 50° nehmen dieselben mit steigendem Druck in normaler Weise wie bei anderen Flüssigkeiten ab. Der Differentialquotient $\frac{d^2_p v}{dt^2}$ nimmt zwischen 10° und 100° sowohl mit steigendem Druck als auch mit steigender Temperatur ab, wie aus der Änderung der Richtung der Kurven bei Änderung des Druckes oder der Temperatur in Fig. 8 zu ersehen ist.

Zwischen 100° und 150° scheint auf den Kurven, welche die Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von der Temperatur darstellen, ein Wendepunkt aufzutreten; hier würde also der Quotient $\frac{d^3_p v}{dt^3}$ durch den Nullwert gehen.

Die auffallende Gesetzmäßigkeit, daß die Ausdehnungskoeffizienten des Wassers unter verschiedenen Drucken bei 50° alle denselben Wert annehmen, ist wohl nur in erster Annäherung zutreffend, in Wirklichkeit werden sich die Kurven der $\frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta t}$-Werte wohl innerhalb eines, wenn auch eng begrenzten Temperaturintervalls, schneiden. Dasselbe charakteristische Bild, welches die Abhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten des Wassers vom Druck bietet, findet man für die Abhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten der Lösungen von der Konzentration wieder. Schon de Heen[1] hat darauf hingewiesen, daß die Ausdehnungskoeffizienten verschieden konzentrierter Lösungen eines Salzes bei zirka 50° unter sich und dem Ausdehnungskoeffizienten des Wassers gleich werden. Nach de Heen tritt dieses Gleichwerden für die Lösungen von $BaCl_2$ bei 50°, von KCl bei 55°, von NaCl bei 55° und von $CaCl_2$ bei 45° ein. Allerdings gibt es auch Salze, deren Lösungen in diesen Beziehungen Abweichungen aufweisen. Auf diese Abweichungen werden wir später ausführlicher zurückkommen.

Für einen quantitativen Vergleich der Wirkung der Konzentration und des Druckes auf die Ausdehnung der Lösungen

---

[1] *Mémoires couronnes de l'Acad. belgique.* Collection in 8°. 31 (1881), 38.

ist die Art der Darstellung im Diagramm Fig. 8 weniger geeignet, als die folgende Art der Darstellung, auf Grund derer de Heen zuerst das Verhalten der Lösungen untereinander untersuchte. Es sind nämlich in Fig. 8 die Winkel, unter denen sich die Kurven der Ausdehnungskoeffizienten schneiden, recht kleine, so daß geringe Fehler der Bestimmung die Lage dieser Kurven zueinander stark beeinflussen. Stellt man dagegen die Differenz

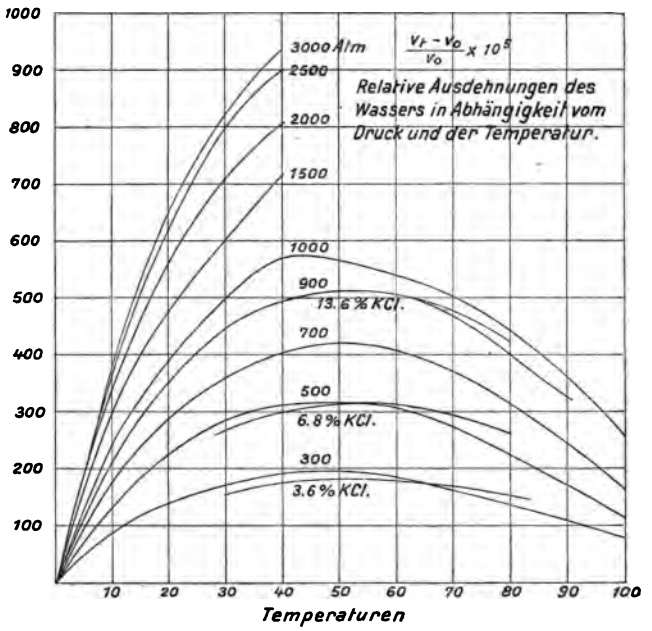


Fig. 9.

der relativen Volumina für Wasser unter verschiedenen Drucken in Abhängigkeit von der Temperatur dar, so rücken bei gleichem Maßstabe die Kurven für verschiedene Drucke weiter auseinander.

In Fig. 9 sind die Differenzen des Wasservolumens bei der Temperatur t minus dem Volumen bei 0^0 bezogen auf die Einheit des Volumens bei 0^0, also die Werte $\frac{v_{p,t} - v_{p,0^0}}{v_{p,0^0}}$ für verschiedene Drucke in Abhängigkeit von der Temperatur wieder-

gegeben. Diese Werte, die relativen Ausdehnungen, zeigen bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur ausgesprochene Maxima. Bis 900 Atmosphären liegen diese Maxima sehr nahe bei 50°, erst die Kurve der Ausdehnungen für 1000 Atmosphären hat ihr Maximum bei einer etwas tieferen Temperatur. Über die Lage des Maximums bei höheren Drucken sind wir aber nicht unterrichtet, da die Messungen Amagats sich für Drucke über 1000 Atmosphären nur von 0° bis 40° erstrecken.

Um die relativen Ausdehnungen von Lösungen verschiedener Konzentration mit denen des Wassers unter verschiedenen Drucken zu vergleichen, sind in Fig. 9 die entsprechenden Kurven für drei Lösungen von KCl in Wasser nach den zuverlässigen Bestimmungen von G. Landesen[1] eingetragen. Die Koinzidenz ist hier recht befriedigend. Bei manchen Lösungen treten aber die schon erwähnten Abweichungen, mit denen wir uns später beschäftigen werden, auf.

b) Die Volumenänderung des Wassers unter verschiedenen Drucken zwischen 100° und 150° und die entsprechenden Volumenänderungen der Lösungen verschiedener Konzentration.

Aus Fig. 7 ist zu ersehen, daß sich bei ungefähr 125° die Isobaren des Wassers schneiden. Bei dieser Temperatur werden also die Volumen des Wassers, welche bei 0° unter verschiedenen Drucken einander gleich waren, einander wieder gleich, nachdem die Volumen vom Werte 1 bei 0° bis auf den Wert von 1.065 bei 125° gewachsen sind.

Da die Messungen von Amagat, aus denen auf diese Beziehungen geschlossen wurde, nur von 0° bis 100° sich erstrecken und außerdem nur noch Bestimmungen des Wasservolumens bei verschiedenen Drucken für die Temperatur von 198°, die ebenfalls von Amagat ausgeführt sind, vorliegen, so ist jener Schnitt-

[1] Untersuchungen über die Wärmeausdehnung wässeriger Lösungen. Schriften der Naturforscher-Ges. bei der Univ. Dorpat. 1904.

punkt der verschiedenen Isobaren aus weit voneinander abstehenden Punkten interpoliert. Wir besitzen also keine Unterlagen, auf Grund derer wir die Frage entscheiden können, ob sich die Isobaren des Wassers verschiedenen Druckes alle in einem Punkt bei 125° schneiden, oder ob diese Schnittpunkte sich über ein Temperaturintervall verteilen. Da im allgemeinen betreffs der Volumenänderungen der Stoffe keine einfachen geometrischen Beziehungen existieren, so ist es wohl unwahrscheinlich, daß die Isobaren aller Drucke sich in einem Punkte schneiden werden. Doch ist aus den, wenn auch spärlich vorliegenden Angaben über die Abhängigkeit des Wasservolumens vom Druck bei den Temperaturen von 100° bis 200° zu schließen, daß sich die Schnittpunkte der Isobaren des Wassers von 1—1000 Atmosphären nicht auf ein größeres Temperaturintervall als 115° bis 135° verteilen.

Auch von den Isobaren verschieden konzentrierter Lösungen beim Druck $p = 1$ Atmosphäre konnte ich in Gemeinschaft mit K. Zepernick[1] zeigen, daß sich die Isobaren des Wassers für denselben Druck in einem Temperaturintervall schneiden, welches mit jenem übereinstimmt.

Stellen wir die Abhängigkeit des Wasservolumens bei verschiedenen Drucken p, p' und p'', ferner des Volumens der Lösungen eines Salzes bei verschiedenen Konzentrationen c, c' und c'' durch folgende parabolische Ausdrücke dar:

$$\begin{array}{llll} \text{für } p & \text{oder } c & v_0(1 + a\,t & + b\,t^2) = v \\ \text{für } p' & \text{oder } c' & v_0(1 + a'\,t & + b'\,t^2) = v' \\ \text{für } p'' & \text{oder } c'' & v_0(1 + a''\,t & + b''\,t^2) = v'', \end{array} \qquad (1)$$

so sind die Temperaturen der Schnittpunkte t'_s, t''_s usw. je zweier Isobaren durch die Gleichungen:

$$-\frac{a' - a}{b - b'} = t'_s \qquad -\frac{a'' - a}{b - b''} = t''_s \qquad (2)$$

bestimmt. Fallen die Temperaturen dieser Schnittpunkte zusammen, so muß die Beziehung:

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **16** (1895), 659.

$$\frac{a' - a}{a'' - a} = \frac{b - b'}{b - b''} \qquad (3)$$

gelten, es müssen also bei wachsendem Druck oder wachsender Konzentration die Koeffizienten a und b sich proportional einander ändern. Da die Erfahrung lehrt, daß die Temperaturen der Schnittpunkte nicht weit auseinander liegen, so muß die Beziehung (3) jedenfalls angenähert erfüllt sein.

4. Der Unterschied in der Wärmeausdehnung der Lösungen in Wasser einerseits und der Lösungen in anderen Flüssigkeiten andererseits.

Wenn sich eine Lösung betreffs ihrer Wärmeausdehnung so verhält wie das Lösungsmittel unter einem bestimmten höheren Druck, so muß zwischen der Wärmeausdehnung der Lösungen in Wasser und der Wärmeausdehnung der Lösungen in anderen Flüssigkeiten ein diametraler Gegensatz existieren. Bei den Lösungen in Wasser nimmt die Wärmeausdehnung von 0^0 bis 40^0 mit wachsender Konzentration zu, bei den Lösungen anderer Lösungsmittel müßte aber die Wärmeausdehnung mit der Konzentration abnehmen, denn nur beim Wasser wächst mit steigendem Druck die Wärmeausdehnung, bei allen anderen Flüssigkeiten nimmt dieselbe aber mit wachsendem Druck ab.

Im Diagramm Fig. 10 sind für Äthylalkohol und Wasser einige reduzierte Isobaren für verschiedene Drucke wiedergegeben, um die Wirkung des Druckes auf die Lage der Isobaren bequem vergleichen zu können.

In Fig. 11 sind die reduzierten Isobaren von Calciumchloridlösungen in Wasser und Äthylalkohol, die ersten nach den Angaben von G. Th. Gerlach[1] und die zweiten nach den Bestimmungen von W. Hirschberg und mir[2] zusammengestellt.

Man erkennt, daß der äußere Druck und der Zusatz von $CaCl_2$ auf die Wärmeausdehnung des Wassers und des Äthylalkohols denselben Einfluß ausüben. Während beim Wasser der

[1] G. Th. Gerlach, Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen. Freiberg 1859.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 543.

Druck und der $CaCl_2$-Zusatz den Ausdehnungskoeffizienten vergrößern, wird derselbe beim Alkohol durch Druck und $CaCl_2$-Zusatz verkleinert; die Isobaren des Wassers überlagern also bei

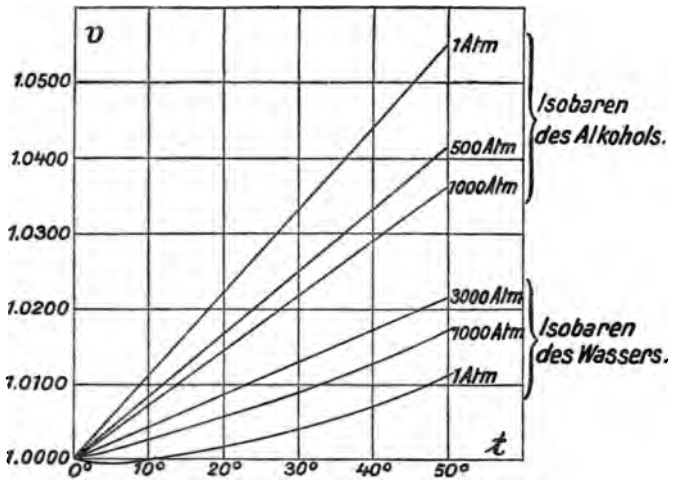


Fig. 10.

Fig. 11.

wachsendem Druck oder wachsender Konzentration einander, während bei Alkohol die entgegengesetzten Verhältnisse vorliegen.

Wie die Lösungen in Alkohol verhalten sich auch die Lösungen in Äthyläther, Aceton und Schwefelkohlenstoff.

Auf den Zusammenhang dieser Erscheinungen mit der Natur der gelösten Stoffe und der des Lösungsmittels wird im Kap. VIII näher eingegangen werden.

Überblickt man die Resultate, so ergibt sich, daß betreffs ihrer Wärmeausdehnungen eine Lösung sich so verhält, wie das einem konstanten höheren, äußeren Druck unterworfene Lösungsmittel. Besonders die eigentümliche Wärmeausdehnung der Lösungen verschiedener Konzentration in Wasser und die dieser korrespondierende Abhängigkeit der Wärmeausdehnung des Wassers vom äußeren Druck befestigt die Überzeugung von der Realität dieser Gesetzmäßigkeit.

Es liegt nun die Vermutung nahe, daß auch betreffs der Volumenänderungen der Lösungen und des Lösungsmittels bei Druckänderungen eine analoge Gesetzmäßigkeit zutage tritt. Doch bevor wir uns mit diesem Gegenstande beschäftigen, scheint es angezeigt, die Gesetzmäßigkeiten der Wärmeausdehnung auf ihre physikalischen Ursachen zurückzuführen.

II. Die physikalische Deutung des Satzes: Das Volumen der Lösungen verhält sich Temperaturänderungen gegenüber wie das Volumen des einem höheren Druck unterworfenen Lösungsmittels.

Seit den Arbeiten von Laplace über die Kapillarität von Flüssigkeiten setzt man den senkrecht zur Oberfläche ins Innere einer Flüssigkeit gerichteten inneren Druck gleich:

$$K \pm \frac{a}{2}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right).$$

Das zweite Glied dieses Ausdruckes bestimmt den Einfluß der Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche, deren Krümmungsradien r_1 und r_2 und deren Oberflächenspannung $\frac{a}{2}$ sei, auf diesen Druck. Da dieses zweite Glied für eine plane Flüssigkeitsober-

fläche verschwindet, so wird der innere Druck in einer Flüssigkeit unter einer solchen Oberfläche nur von der Größe K bestimmt. Daß der Betrag der Größe K für Flüssigkeiten ein sehr großer sein muß, geht schon aus der Tatsache, daß ihre Kompressibilität eine sehr kleine ist, hervor. Denn nur, wenn der innere Druck K in einer Flüssigkeit groß ist, wird einer Änderung des äußeren Druckes auf die Flüssigkeit eine kleine Volumenänderung folgen, da sich durch die Änderung des äußeren Druckes der innere Druck nur wenig geändert hat.

Noch bei einem anderen Phänomen tritt die Existenz eines erheblichen inneren Druckes in den Flüssigkeiten in Erscheinung, worauf auch schon von Laplace[1] hingewiesen wurde. Befreit man Quecksilber oder Wasser durch Kochen in einem U-förmigen Glasrohr möglichst von Luft, und füllt dann den geschlossenen Schenkel des U-Rohres mit der ausgekochten Flüssigkeit, so verträgt eine solche Flüssigkeitssäule einen erheblichen Zug, bevor sie durchreißt. Wäre nicht durch Bildung von Dampfbläschen die Reißfestigkeit so außerordentlich herabgesetzt, so könnte man hoffen, die Grenze der Reißfestigkeit, welche gleich ist dem inneren Druck K, ungefähr zu erreichen. Den Betrag des inneren Druckes einer Flüssigkeit kann man auf zwei verschiedenen, von van der Waals und Stefan angegebenen Wegen schätzen.

In seiner Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

hat van der Waals den Teil des inneren Druckes in einer Flüssigkeit, welcher von der gegenseitigen Anziehung der Moleküle zu einander stammt, gleich der Größe $\frac{a}{v^2} = K$ gesetzt; also angenommen, daß die Molekularattraktion sich umgekehrt proportional mit dem Quadrate des Volumens ändert. Stefan[2] setzt die Verdampfungswärme A, gemessen im mechanischen Maß, gleich der inneren Arbeit bei der Verwandlung der Flüssigkeit in Dampf.

---

[1] Supplement à la theorie de l'action capillaire. Paris 1805, 1—78.

[2] Stefan, *Wied. Ann.* **29** (1886), 655.

Diese ist durch das Produkt des Flüssigkeitsvolumens v und der Differenz des inneren Druckes K und der Dampfspannung p gegeben.

$$A = (K - p)v.$$

Die auf beiden Wegen berechneten Werte von K stimmen in einigen Fällen gut überein. Sind wir auch über den quantitativen Betrag der Größe K bei Flüssigkeiten nicht gut informiert, so ist doch ihre Bedeutung für das Verständnis des flüssigen Zustandes einleuchtend.

Während im Gaszustande der Wärmedruck, welcher durch die kinetische Energie der Molekularbewegung hervorgebracht wird, die gegenseitige Anziehung der Molekeln zueinander, welche durch die Größe K gemessen wird, übertrifft, sind im flüssigen Zustande beim äußeren Druck $p = 0$ diese beiden Drucke einander gleich. Berücksichtigen wir den äußeren Druck, so haben wir uns an der Oberfläche der Flüssigkeit zwei gleichgroße, entgegengesetzt gerichtete Drucke zu denken. Der von innen nach außen wirkende Wärmedruck muß gleich sein der in umgekehrter Richtung wirkenden Summe des äußeren Druckes und der gegenseitigen Molekularanziehung K. Diese Summe wollen wir den inneren Druck oder den Binnendruck nennen. Der Betrag desselben, welcher gleich dem ihm entgegengesetzt gerichteten Wärmedrucke ist, wird das Volumen der Flüssigkeit bestimmen.

Vergleichen wir nun das Lösungsmittel und eine seiner Lösungen bei gleichem äußerem Druck p, so wissen wir, daß man den äußeren Druck auf dem Lösungsmittel nur um Δp zu steigern brauchte, damit das Lösungsmittel Temperatur- und Druckänderungen gegenüber sich genau so verhalten wird, wie die Lösung. Der Grund hiervon ist offenbar darin zu suchen, daß durch Erhöhung des äußeren Druckes auf dem Lösungsmittel um Δp der innere Druck im Lösungsmittel gleich wird dem inneren Druck in der Lösung. Man kommt also zu der höchst plausibeln Anschauung, daß zwischen dem Verhalten des Volumens der Lösung und des Lösungsmittels gegenüber Änderungen der Temperatur und des Druckes bei gleichen inneren Drucken kein Unterschied existiert.

Wir haben also zwei Variabele, durch deren Änderung es möglich ist, in einer Flüssigkeit den inneren Druck beliebig zu ändern, erstens den äußeren, manometrisch meßbaren Druck, und zweitens die Konzentration (Zusammensetzung) der Flüssigkeit. Haben wir in zwei Volumen derselben Flüssigkeit unter gleichem äußeren Druck die Änderung des inneren Druckes einmal durch Steigerung des äußeren Druckes, das andere Mal durch Zufügung eines fremden Stoffes in der Weise vorgenommen, daß sich beide Volumen gegenüber Änderungen der Temperatur und des Druckes gleich verhalten, so sind die inneren Drucke in beiden Volumen einander gleich, folglich muß die Gleichung:

$$\underset{\text{Lösungsmittel}}{K + p + \Delta p} = \underset{\text{Lösung}}{K + p + \Delta K}$$

gelten, oder derjenige Zusatz des Fremdkörpers, welcher das Verhalten der Flüssigkeit unter dem Druck p gleich macht demjenigen der Flüssigkeit unter dem Druck $p + \Delta p$, erhöht die Molekularanziehung in der Lösung um den Betrag ΔK. Obwohl wir den Betrag der Molekularanziehung in einer Flüssigkeit nur ungefähr schätzen können, so kann man doch den Betrag ΔK, um den die Molekularanziehung durch Zusatz eines Fremdkörpers verändert wird, recht genau angeben, und diese Genauigkeit hängt nur von der der Bestimmungen der Volumenänderungen bei Änderung der Temperatur und des Druckes ab.

Es entsteht nun die Frage, welche speziellen Kräfte die experimentell bestimmbare Änderung des inneren Druckes bei Zusatz eines Fremdkörpers zu einer Flüssigkeit bedingen? Die Antwort, daß die gegenseitige Anziehung der Moleküle in der Lösung größer ist als die der Moleküle im Lösungsmittel, ist uns zu allgemein. Wir wollen versuchen, die Hauptursache, welche jene Wirkung des Fremdkörpers bedingt, zu ermitteln.

Dafür, daß die gegenseitige Anziehung der Moleküle des Lösungsmittels durch Anwesenheit der Moleküle des gelösten Stoffes wächst, läßt sich kein hinreichender Grund anführen; man kann also die Erhöhung des inneren Druckes in den Lösungen entweder auf die Anziehung der Moleküle des gelösten Stoffes untereinander oder auf die Anziehung zwischen den Molekülen des

Lösungsmittels und des gelösten Stoffes zurückführen. Gegen die Wirkung der ersten Ursache spricht vor allem der Umstand, daß in verdünnten Lösungen trotz der erheblichen Abstände der Moleküle des gelösten Stoffes voneinander die Erhöhung des inneren Druckes eine recht bedeutende ist. Da die Molekularkräfte mit der Entfernung der Moleküle voneinander jedenfalls sehr schnell abnehmen, so dürfte die gegenseitige Anziehung der Moleküle des gelösten Stoffes die erhebliche Steigerung des inneren Druckes nicht verursachen. Zwingender erscheint noch folgender Grund. Die Zunahme des inneren Druckes erfolgt im Konzentrationsintervall von 0.2 bis 4fach normal proportional der Konzentration. Da für solche Konzentrationen die Annahme von van der Waals: $K = \frac{a}{v^2}$ die Abweichungen von den Gasgesetzen genügend wiedergibt, so müßte man erwarten, daß die ΔK-Werte für Lösungen nicht proportional der Konzentration, sondern proportional dem Quadrate derselben zunehmen. Vernachlässigt man in erster Annäherung die gegenseitige Anziehung der Moleküle des gelösten Stoffes vollständig, so bleibt uns nur die Anziehung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes übrig; diese Annahme wird auch der Abhängigkeit des ΔK-Wertes von der Konzentration gerecht.

Die Größe ΔK mißt also die gegenseitige Anziehung der Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels unter den im Inneren der Lösung obwaltenden physikalischen Bedingungen in Atmosphären oder in Kilogrammen pro 1 qcm, dieselbe ist also ein mechanisches Maß der chemischen Affinität verschiedener Molekülarten zueinander und zwar bezieht sich dieses Maß auf die inneren in dem homogenen Gemenge tätigen Kräfte. Da ferner ΔK proportionell der Konzentration c wächst, $\frac{\Delta K}{c} = \beta$, so ist β, wenn c die Molekularkonzentration des gelösten Stoffes in einer bestimmten Anzahl von Molekülen des Lösungsmittels angibt, eine von der Konzentration der Lösung in erster Annäherung unabhängige Affinitätskonstante, gemessen in mechanischem Maß.

III. Die Abhängigkeit des Volumens der Lösungen vom Druck.

Da bei Temperaturänderungen Lösungen ihr Volumen so ändern, wie sich das gleiche Volumen des Lösungsmittels unter einem bestimmten höheren äußeren Druck bei denselben Temperaturänderungen ändert, so liegt die Vermutung nahe, daß diesem Satz ein zweiter betreffs der Volumenänderungen bei Druckänderungen korrespondiert. Es wäre also zu erwarten, daß sich das Volumen einer Lösung bei Druckänderungen in derselben Weise ändert wie das gleiche Volumen des Lösungsmittels, das einem bestimmten höheren Druck unterworfen ist, und zwar sollte dieser Druck mit jenem, welcher gleiche Wärmeausdehnung hervorbringt, übereinstimmen. Wir wollen nun diesen Satz zuerst in qualitativer, dann in quantitativer Weise an der Erfahrung prüfen.

Bei konstanter Temperatur nimmt das Volumen aller Stoffe bei steigendem Druck ab. Vergleicht man die Abnahme des Volumens für gleiche Inkremente des Druckes bei verschiedenen Werten des Druckes, so findet man, daß dieselbe mit wachsendem Druck immer abnimmt. Die Kompressibilität der Stoffe nimmt also mit steigendem äußeren Druck immer ab. Wenn also eine Lösung sich Druckänderungen gegenüber so verhält wie das einem höheren Druck unterworfene Lösungsmittel, so müßte bei derselben Temperatur die Kompressibilität einer Lösung immer kleiner sein als die des Lösungsmittels.

Um zu quantitativen Beziehungen überzugehen, hat man sich die Konsequenzen des Satzes, daß sich das Volumen einer Lösung bei Druckänderung in derselben Weise ändert wie das gleiche, einem höheren Druck unterworfene Volumen des Lösungsmittels, zu vergegenwärtigen. Geht man von gleichen Volumen der Lösung und des Lösungsmittels bei der Temperatur t^0 und dem Druck $p = 1$ Atmosphäre aus, so stellt die Kurve ab Fig. 12 die Isotherme des Lösungsmittels und die Kurve ac die der Lösung dar; diese verläuft flacher als jene, da bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die Kompressibilität der Lösung kleiner ist als die des Lösungsmittels.

In den Punkten a und a' sei die Richtung der Isothermen der Lösung ac und des Lösungsmittels ab dieselbe, die Kompressibilität der Lösung unter dem Druck $p = 1$ Atmotsphäre ist also gleich der des Lösungsmittels unter dem Druck $p = \Delta K + 1$. Um die beiden Isothermenstücke ac und $a'b$ mit einander vergleichen zu können, müssen dieselben auf das gleiche Anfangsvolumen bezogen werden. Zu diesem Zweck hat man die Ordinaten der Lösungsisotherme ac mit dem Faktor $\frac{a'd}{ad} = \frac{v_{p=1}\ \text{Lösung}}{v_{p=\Delta K+1}\ \text{Lösungsmittel}}$ zu multiplizieren. Hierdurch erhält man aus der Kurve ac die Kurve $a'b'$. Gilt nun jener Satz, so muß, wenn man die reduzierte Isotherme $a'b'$ parallel sich selbst in der Richtung der p-Achse um das Stück ΔK verschiebt, nicht nur ihr Punkt a' auf den Punkt a' der Kurve ab fallen, sondern es muß auch Koinzidenz der beiden Isothermen $a'b'$ und $a'b$ in allen Punkten eintreten.

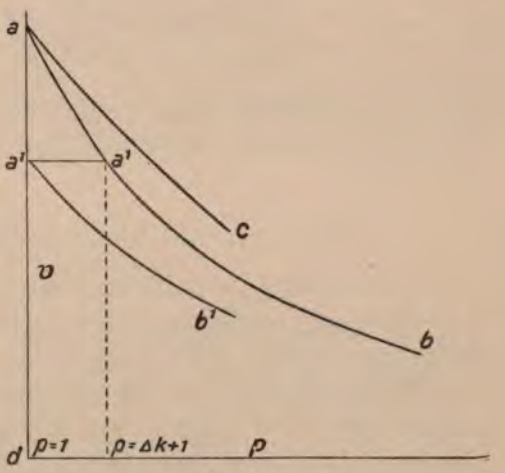


Fig. 12.

Bezeichnet man mit v' das Volumen der Lösung und mit v das Volumen des Lösungsmittels, so formuliert die Gleichung:

$$\left(\frac{dv'}{dp}\right)_p = \frac{v'_{p=1}}{v_{p=\Delta K+1}} \left(\frac{dv}{dp}\right)_{\Delta K+p} \qquad (1)$$

jenen Satz. Diese Gleichung ermöglicht die Berechnung der Volumenänderung der Lösung nach einer beliebigen Druckänderung, wenn die Isotherme des Lösungsmittels für die in Frage kommende Temperatur gegeben ist und außerdem noch der ΔK-Wert der Lösung bekannt ist.

Steigert man den Druck auf einer Lösung von $p = p_1$ Atmosphären auf $p = p_2$ Atmosphären, so ergibt sich die betreffende Volumenänderung zu:

$$\Delta v' = \int_{p_1}^{p_2} \frac{d v'}{d p} d p, \tag{2}$$

und führt man hier für die Kompressibilität der Lösung die Kompressibilität des Lösungsmittels aus Gleichung (1) ein, so erhält man:

$$\Delta v' = \frac{v'_{p_1}}{v_{p = \Delta K + p_1}} \int_{\Delta K + p_1}^{\Delta K + p_2} \frac{d v}{d p} d p. \tag{3}$$

Für kleine Druckänderungen wird die Formel (1) genügen, für größere hat man die Formel (3) zu benutzen.

Wir wollen nun für die Lösungen in Wasser jenen Satz prüfen; sollte sich ergeben, daß die mit Hilfe obiger Formeln berechneten Volumenänderungen der Lösungen mit den gefundenen übereinstimmen, so ist damit die Gültigkeit des Satzes erwiesen.

Nach Tait[1] wird die Abhängigkeit der Kompressibilität des Wassers vom Druck durch die Formel:

$$\frac{d v}{d p} = \frac{A}{B + p} \tag{4}$$

dargestellt. Diese Formel bewährte sich, wovon ich mich überzeugte,[2] auch an dem von Amagat gegebenen Volumen des Wassers für das Druckintervall von 0—3000 Atmosphären.

Integriert man die Gleichung (4), so erhält man die Gleichung:

$$v_p = v_{p=1} \left(1 - A \, l_{\text{nat}} \frac{B + p - 1}{B}\right), \tag{5}$$

welche das Volumen des Wassers für verschiedene Drucke nach Einführung der Konstanten A, B und $v_{p=1}$ zu berechnen gestattet.

---

[1] Report on some of the physical properties of Water. 1888, p. 47.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 17 (1895), 627.

Setzt man den Ausdruck für $\frac{dv}{dp}$ der Gleichung (4) in die Gleichung (3) ein und führt die Integration aus, so erhält man für die Volumenänderung einer Lösung die Gleichung:

$$\Delta v' = \frac{v'_{p_1}}{v_{p=\Delta K+p_1}} A\, l_{\text{nat}} \frac{B+\Delta K+p_2}{B+\Delta K+p_1}. \qquad (6)$$

Das Volumen $v_{p=\Delta K+p_1}$ kann durch Einführung von $p = \Delta K + p_1$ in Gleichung (5) leicht berechnet werden.

a) Prüfung der Formel (6) an den Versuchen Taits.

Tait hat zwei Versuchsreihen über die Volumenänderungen von Lösungen bei Druckänderungen ausgeführt: die eine bei 0° ausschließlich an Kochsalzlösungen für verschiedene Druckänderungen, die andere bei 12° an den Lösungen verschiedener Salze für eine Druckerhöhung von 1 auf 304,5 Atmosphären.

Die erste Versuchsreihe Taits (Report on some of the physical properties of water, 1888, p. 47). In folgender Tabelle findet man die Volumenänderungen Δv für Chlornatriumlösungen nach Tait in Kubikzentimetern nebst den nach der Formel (7) berechneten Werten von Δv. Setzt man in Gleichung (6) für die Temperatur $t = 0°$ $A = l_{\text{nat}}\, 10 \times 0.12754 = 0.29387$ und $B = 2447$,[1] ferner $p_2 = p + 1$, $p_1 = 1$, $v'_{p_1} = 1000$ ccm und $v_{p=\Delta K+p_1}$ gleich dem Nenner des Quotienten in Gleichung (7), so erhält man die Formel (7).

$$\Delta v = \frac{293.87 \log \frac{2447+\Delta K+p+1}{2447+\Delta K+1}}{1 - 0.29387 \log \frac{2447+\Delta K+1}{2448}}. \qquad (7)$$

Nach Einführung der aus den Isobaren der NaCl-Lösungen nach Marignac ermittelten ΔK-Werte erhält man die in der Tabelle mit „berechnet" bezeichneten Volumenänderungen. Unter

[1] Die Konstanten A und B sind aus den von Amagat bestimmten Isothermen des Wassers für Temperaturen von 0—30° von 10 zu 10° berechnet worden und *Zeitschr. phys. Chem.* **17** (1895), 627 zu finden.

Δ sind die Differenzen der berechneten und der von Tait gefundenen Volumenänderungen tabelliert. m gibt die in 100 g Wasser gelöste Anzahl von Grammen NaCl an.

Volumenänderungen von NaCl-Lösungen

m	ΔK	berechnet	Tait	Δ
		p = 152 Atmosphären		
0	0	− 7.64	− 7.65	+ 0.01
4.0	420	6.68	6.82	0.14
9.6	922	5.83	6.02	0.19
15.4	1371	5.25	5.38	0.13
21.4	1819	4.78	4.88	0.10
		p = 304.5 Atmosphären		
0	0	− 14.89	− 14.93	+ 0.04
4.0	420	13.08	13.34	0.26
9.6	922	11.46	11.76	0.30
15.4	1371	10.33	10.51	0.18
21.4	1819	9.43	9.53	0.10
		p = 457 Atmosphären		
0	0	− 21.80	− 21.80	− 0.00
4.0	420	19.22	18.93	0.29
9.6	922	16.88	16.66	0.22
15.4	1371	15.26	15.25	0.01
21.4	1819	13.95	13.71	0.24

Die zweite Versuchsreihe Taits (Proc. Edinb. Roy. Soc. 1893). Diese Versuche beziehen sich auf je 1000 ccm der Lösungen verschiedener Salze bei 12° und eine Drucksteigerung von 1 auf 304.5 Atmosphären. Setzt man in die Gleichung (6) $v'_{p_1} \cdot A\, l_{\text{nat}}\, 10 = 286.03$, $B = 2525$ und ferner die schon in Gleichung (7) eingeführten Konstanten ein, so erhält man Gleichung (8), womit für folgende Lösungen nach Einführung der aus der Wärmeausdehnung der Lösungen ermittelten ΔK-Werte die Volumenänderungen berechnet wurden.

$$\Delta v = \frac{286.03 \log \frac{2525 + \Delta K + p + 1}{2525 + \Delta K + 1}}{1 - 0.28603 \log \frac{2525 + \Delta K + 1}{2525}} \cdot \qquad (8)$$

	m	ΔK	$-\Delta v$ berechnet	$-\Delta v$ Tait	Δ
NaCl	0	0	14.10	13.84	− 0.26
	3.9	409	12.44	11.88	0.56
	8.8	880	11.07	10.48	0.59
	13.4	1238	10.19	9.44	0.75
	17.6	1549	9.50	8.56	0.94
$MgSO_4$	0	0	14.10	13.84	— 0.26
	6.23	437	12.38	11.10	1.28
	10.51	657	11.70	10.20	1.50
	16.06	858	11.14	9.00	2.14
$(NH_4)_2SO_4$	0	0	14.10	13.84	− 0.26
	5.5	376	12.57	11.50	1.07
	10.17	611	11.82	10.84	0.98
	18.96	878	11.09	9.50	1.59
KJ	0	0	14.10	13.84	− 0.26
	4.50	218	13.16	12.54	0.62
	10.25	464	12.29	12.04	0.25
	17.01	692	11.58	11.52	0.06
$BaCl_2$	0	0	14.10	13.84	− 0.26
	4.8	266	12.98	12.24	0.74
	10.0	522	12.10	11.46	0.64
	16.0	793	11.30	10.60	0.70

Bei der ersten Versuchsreihe Taits ist die Übereinstimmung der aus der Wärmeausdehnung berechneten Werte von Δv mit den direkt bestimmten recht befriedigend. Die höchste Abweichung steigt hier auf 3 %. Dagegen sind die Volumänderungen der zweiten Versuchsreihe Taits durchweg kleiner als die berechneten und zwar auch bei den Lösungen von NaCl, für welche sich aus der ersten Versuchsreihe Taits die umgekehrte Abweichung von den berechneten Werten ergab. Diese Tatsache ist wohl dahin zu deuten, daß bei der zweiten Versuchsreihe eine Fehlerquelle gewirkt haben muß, durch welche die Δv-Werte sämtlich zu klein ausgefallen sind; auch für das reine Wasser $m = 0$ ergibt sich eine Abweichung in demselben Sinne. Es ist sehr wohl möglich, daß durch nicht genügenden Temperaturausgleich nach der Drucksteigerung die gefundenen Δv-Werte durchweg zu klein ausgefallen sind.

b) Prüfung der Formel (1) an den Messungen Röntgens und Schneiders.[1]

Röntgen und Schneider suchten die Wirkung von Temperaturschwankungen, welche das Resultat von Kompressibilitätsbestimmungen besonders beeinflussen, dadurch zu beseitigen, daß sie zwei nebeneinander aufgestellte Piëzometer mit der Lösung und Wasser gleichzeitig den Druckänderungen aussetzten und die Flüssigkeitsstände in den Piëzometern beobachteten. Die Druckänderungen betrugen nur ca. 6 Atmosphären. Bei 18° bedingte eine Temperaturänderung um 1° eine Änderung des Flüssigkeitsmeniskus um 30 Skalenteile. Ein Temperaturunterschied von nur 0.002° bringt also schon eine Änderung von 1% der gemessenen Volumenänderung hervor. Aus den von Röntgen und Schneider angegebenen relativen Kompressibilitäten, c, erhält man die wahre Kompressibilität der Lösung γ_3 aus folgender Gleichung:

$$\gamma_3 = c(\gamma_2 - \gamma_1) + \gamma_1 .$$

Hier bedeuten γ_2 die wahre Kompressibilität des Lösungsmittels und γ_1 die des Dilatometers. $\gamma_2 - \gamma_1$ wurde zu 438×10^{-7} bestimmt, nach Amagat ist $\gamma_1 = 22 \times 10^{-7}$, also

$$\gamma_3 = 438 . c . 10^{-7} + 22 . 10^{-7} . \qquad (9)$$

Die nach dieser Formel aus den von Röntgen und Schneider gegebenen c-Werten berechneten wahren Kompressibilitäten werden im folgenden durch die Bezeichnung „beobachtet" kenntlich gemacht werden.

Bei der Berechnung der Kompressibilitäten aus der Wärmeausdehnung verfährt man am besten in folgender Weise.

Läßt sich die Kompressibilität der Lösungsmittel in Abhängigkeit vom Druck durch die Formel:

$$\frac{dv}{dp} = \frac{A}{B + p}$$

wiedergeben, so wird, wenn man die Gleichung (1) berücksichtigt, die Kompressibilität der Lösung durch die Formel:

[1] *Wied. Ann.* **29** (1886), 105.

$$\frac{d_p v'}{dp} = \frac{v_{p=1}}{v_{p=\Delta K+1}} \cdot \frac{A}{B + \Delta K + p} \qquad (10)$$

wiedergegeben, wo A und B die Konstanten, welche sich auf das Lösungsmittel beziehen, sind.

Da Röntgen und Schneider die Volumenänderungen für die Druckänderung von 1 auf 7 Atmosphären bestimmten, so wurde in Gleichung (10) $p = 4$ gesetzt, ferner $v_{p=1} = 1$, $A = 0.12338$ und $B = 2554$ für 18°, nach Einführung dieser Konstanten erhält man

$$\frac{dv'}{dp} = \frac{1}{v_{\Delta K}} \cdot \frac{0.12338}{2554 + \Delta K + 4}$$
$$\text{und für } v_{\Delta K} = 1 - 0.2845 \log \frac{2554 + \Delta K}{2554} \cdot \qquad (11)$$

Führt man schließlich in die Gleichungen (11) die aus der Wärmeausdehnung der Lösungen abgeleiteten ΔK-Werte ein, so ergeben sich für folgende Lösungen, deren Konzentration n_v in Grammolekülen pro Liter angegeben ist, die Werte „$\frac{dv}{dp} \times 10^7$ berechnet."

	NH_3 n_v	0.724	1.353	KOH n_v	0.684	1.475
	ΔK	109	203	ΔK	499	980
$\frac{dv}{dp} \cdot 10^7$	berechnet	464	450		412	363
	gefunden	456	449		410	364
		− 8	− 1		− 2	+ 1
	NaOH n_v	0.705	1.515	HCl n_v	0.707	1.520
	ΔK	584	1160	ΔK	216	439
$\frac{dv}{dp} \cdot 10^7$	berechnet	405	352		449	419
	gefunden	407	358		449	437
		+ 2	+ 6		0	+ 18
	KCl n_v	0.676	1.416	KJ n_v	0.670	1.388
	ΔK	305	597	ΔK	522	977
$\frac{dv}{dp} \cdot 10^7$	berechnet	436	401		409	363
	gefunden	425	394		430	403
		− 11	− 7		+ 21	+ 40
	$(NH_4)_2SO_4$ n_v	0.696	1.349	Na_2SO_4 n_v	0.706	
	ΔK	581	944	ΔK	939	
$\frac{dv}{dp} \cdot 10^7$	berechnet	403	366		367	
	gefunden	394	342		373	
		− 9	− 24		+ 6	

NaCl	n_v	0.723	1.544	2.804	4.297	6.142
	ΔK	438	911	1553	2179	2764
$\frac{dv}{dp} \cdot 10^7$	berechnet	419	369	318	282	257
	gefunden	422	387	345	306	270
		+ 3	+ 18	+ 27	+ 24	+ 13

Die mittlere Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung beträgt ohne Rücksicht aufs Vorzeichen mit Ausschluß der NaCl-Lösungen 14×10^7 also $3\,\%$; mit Berücksichtigung des Vorzeichens $+ 2$ oder $0.7\,\%$. Die größte Abweichung findet sich beim Jodkalium, dessen Lösungen auch von Tait untersucht wurden. Seine Resultate stimmen mit der Rechnung gut überein. Den nicht unerheblichen Abweichungen bei den konzentrierteren NaCl-Lösungen steht die gute Übereinstimmung der ersten Versuche Taits gegenüber.

c) Die Messungen von H. Gilbault.[1]

H. Gilbault hat für 18 Salze die mittlere Kompressibilität zahlreicher Lösungen in Wasser zwischen dem Druck 1 und 300 Atmosphären bei 20° bestimmt. Leider besitzt aber dieses umfangreiche Material nicht den Wert, welchen der Autor demselben beilegt. Trotz einer weitläufigen Beschreibung seines Versuchsverfahrens vermißt man jegliche Angaben über die Maßregeln, welche der Verfasser getroffen hat, um die Temperatur unverändert zu erhalten. Gilbault will die Kompressibilität pro 1 Atmosphäre und Volumeneinheit bis auf 1×10^{-8} genau gemessen haben, dann aber müßte er die Temperatur vor und nach der Drucksteigerung bis auf $\pm 0.0001°$ unverändert erhalten haben. Es unterliegt keinem Zweifel, daß eine solche Unveränderlichkeit der Temperatur nur zu erreichen ist, wenn ganz besondere Maßregeln getroffen werden. Da aber Gilbault sich offenbar auf die gewöhnlichen Hilfsmittel beschränkt hat, so dürfte man nicht fehlgehen, wenn man seine Temperaturfehler auf 0.01° bis 0.03° schätzt; diesem Fehler würde ein Fehler von 1 bis $3\,\%$ seiner Kompressibilitäten entsprechen. Innerhalb

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **24** (1897), 385.

dieser Fehler liegt auch die Differenz der von Amagat bei 20° bestimmten und der von Gilbault angegebenen Kompressibilität des Wassers.

Es kommen aber auch größere Fehler bei den Messungen Gilbauts, die auf über 10% steigen, vor, so sind die Kompressibilitäten der konzentrierteren KJ-Lösungen viel zu groß und die der konzentrierteren $(NH_4)_2SO_4$-Lösungen erheblich zu klein ausgefallen.

In der folgenden Tabelle sind für die Lösungen von NaCl und $(NH_4)_2SO_4$ die ΔK-Werte nebst den Werten von Δv_{300}, welche sich für eine Drucksteigerung von 1 auf 300 Atmosphären berechnen, wenn man in der Formel (6) $l_{nat}\, 10A = 0.28401$ und $B = 2565$ setzt, mit den von Gilbault gefundenen Werten von $\Delta_{v_{300}}$ zusammengestellt.

Volumenänderungen von Lösungen bei der Druckänderung von 1 auf 300 Atmosphären in ccm pro 1000 ccm Lösung bei 20°.

NaCl		berechnet	Gilbault	
m	ΔK	Δv_{300}	Δv_{300}	Δ
0	0	13.54	13.31	+ 0.23
1.62	183	12.82	12.90	− 0.08
3.24	337	12.39	12.60	− 0.21
6.48	666	11.42	11.78	− 0.36
12.96	1270	9.96	10.23	− 0.27
25.82	2240	8.21	8.10	+ 0.11
$(NH_4)_2SO_4$				
0	0	13.54	13.31	+ 0.23
3.34	243	12.66	12.85	− 0.19
6.78	444	12.08	12.40	− 0.32
14.00	753	11.08	11.31	− 0.23
30.19	1160	10.10	8.90	+ 1.20

Bei den Lösungen von NaCl ist die Übereinstimmung in Anbetracht des Temperatureinflusses auf die Bestimmungen von $\Delta_{v_{300}}$ genügend. Berücksichtigt man die Schwierigkeiten der genauen Bestimmung der Volumenänderung von Flüssigkeiten bei Änderungen des Drucks, so kommen wir zu dem Resultate,

daß die vorliegenden Experimentaluntersuchungen mit den oben abgeleiteten Formeln nicht im Widerspruch stehen. Man darf also die schwierig experimentell zu ermittelnde Kompressibilität in der angegebenen Weise aus der leichter zu ermittelnden Wärmeausdehnung der Lösungen berechnen.

IV. Die Druck-Temperaturkurven der Lösungen bei konstantem Volumen.

Erhält man das Volumen einer Flüssigkeit konstant und steigert die Temperatur der Flüssigkeit, so wächst der Druck sehr schnell auf einer bestimmten Kurve an.

Bei der Ausführung solcher Versuche kann man das Volumen der Flüssigkeit nicht ganz unverändert erhalten, da sich das Volumen des Gefäßes, in dem die Flüssigkeit enthalten ist, sowohl durch die Temperaturänderung als auch durch die Druckänderung etwas verändert, doch können die Korrektionen auf konstantes Volumen genau berechnet werden, so daß man schließlich bei genauer Temperaturbestimmung die betreffenden Drucke sicher feststellen kann.

Für einige chemisch homogene Flüssigkeiten sind die Druck-Temperaturkurven für konstantes Volumen von Amagat[1] bestimmt worden. Für einige Lösungen sind von mir zwischen 0° und 30° bis zu 500 Atmosphären (bisher nicht veröffentlichte) Bestimmungen ausgeführt worden, von denen die Resultate für NaCl-Lösungen im folgenden mitgeteilt werden, um an diesem Beispiel die Anwendung der Druck-Temperaturkoeffizienten zur Ermittelung der ΔK-Werte der Lösungen zu zeigen.

Wenn bei gleichen inneren Drucken gleiche Änderungen der Temperatur und des Druckes gleiche Änderungen des Volumens der Lösung und ihres Lösungsmittels hervorbringen, so müssen auch die Druck-Temperaturkoeffizienten bei konstantem Volumen

[1] *Ann. Chim. et Phys.* (6) **29**, 1893.

$\frac{d_v p}{d t}$ der Lösung und des Lösungsmittels bei gleichen inneren Drucken einander gleich sein. Es muß also die Gleichung:

$$\left(\frac{d_v p'}{d t}\right)_p = \left(\frac{d_v p}{d t}\right)_{\Delta K + p}, \tag{1}$$

wo dp' die Druckänderung in der Lösung und dp die Druckänderung im Lösungsmittel für gleiche Temperaturänderungen bedeuten, gelten. Denn der Druck-Temperaturquotient ist mit dem Ausdehnungskoeffizienten und dem Kompressibilitätskoeffizienten durch die Beziehung:

$$\frac{d_v p}{d t} = -\frac{\frac{d_p v}{d t}}{\frac{d_t v}{d p}} \tag{2}$$

verknüpft.

Sind die Quotienten $\frac{d_v p}{d t}$ des Lösungsmittels für verschiedene Anfangsdrucke bekannt, so braucht man nur im betreffenden Diagramm oder der Tabelle den Quotienten des Lösungsmittels, welcher dem Quotienten $\frac{d_v p'}{d t}$ der Lösung gleich ist, aufzusuchen; der äußere Druck des Lösungsmittels, bei dem diese Koinzidenz stattfindet, minus dem äußeren Druck der Lösung, ist gleich dem ΔK-Wert der Lösung.

In der Tabelle S. 49 findet man die Quotienten $\frac{\Delta_v p}{\Delta t}$ für 1° Temperatursteigerung bei verschiedenen Anfangsdrucken nach Amagats Tabellen No. 72 und 71 für Wasser zusammengestellt. Bei Wiederholung dieser Bestimmungen für kleine Anfangsdrucke ergaben sich Werte, welche mit denen von Amagat befriedigend übereinstimmen.

$\frac{\Delta_v p}{\Delta t}$ für Wasser.

Anfangsdruck	0—10°		10—20°		20—30°	
bei 0° in Atmosphären		Amagat		Amagat		Amagat
10	0.30	0.33	3.29	3.2	5.86	5.9
50	0.60	0.55	3.45	3.4	6.04	6.0

Im folgenden sind für die Temperaturen 0°, 10°, 20° und 30° die Drucke bei konstantem Volumen $p_{v=\text{konst}}$ in Atmosphären für vier Lösungen von NaCl nebst den Druckkoeffizienten $\frac{\Delta_v p}{\Delta t}$ pro 1° zusammengestellt.

NaCl	0° p_v=konst.	$\frac{\Delta_v p}{\Delta t}$	10° p_v=konst.	$\frac{\Delta_v p}{\Delta t}$	20° p_v=konst.	$\frac{\Delta_v p}{\Delta t}$	30° p_v=konst.
m = 5.00	0.0	3.71	37.1	5.97	96.8		
	50.1	3.86	88.7	6.31	151.8		
m = 10.00	10.3	6.32	73.5	8.41	157.6	10.31	260.7
	67.1	6.57	132.8	8.83	221.1	10.71	328.2
m = 20.00	5.8	11.94	125.2	13.62	261.4		
m = 25.50	15.2	14.70	162.2	16.35	325.7		
	111.9	15.31	265.0	16.05	425.5		

Zu diesen $\frac{\Delta_v p}{\Delta t}$-Werten wurden die Anfangsdrucke des Wassers bei 0°, bei denen die Koinzidenz der $\frac{\Delta_v p}{\Delta t}$-Werte der Lösungen mit den $\frac{\Delta_v p}{\Delta t}$-Werten des Wassers stattfindet, aufgesucht und von diesen die Anfangsdrucke der Lösungen bei 0° subtrahiert. Diese Differenzen sollen den ΔK-Werten der Lösungen gleich sein und sind in folgender Tabelle zu finden.

NaCl	ΔK-Werte für NaCl aus dem Druck-Temperaturquotienten 0—10°	10—20°	20—30°	ΔK Mittel	ΔK aus der Wärmeausdehnung Marignac	Kremers
m = 5.00	529	554	—	526	515	480
	503	520	—			
m = 10.00	909	967	860	937	940	960
	901	990	894			
m = 20.00	1961	2077	—	2010	1800	1950
m = 25.50	2518	2615	—	2519	2116	2420
	2468	2476	—			

Vergleicht man die Mittel der ΔK-Werte, die aus den Druck-Temperaturquotienten der Lösungen folgen, mit den aus

der Wärmeausdehnung bei konstantem Druck nach Marignac und Kremers folgenden ΔK-Werten, so findet man bei den beiden konzentrierteren Lösungen Abweichungen, welche aber noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Aus dieser Übereinstimmung folgt ferner, daß auch für die Kompressibilitätsquotienten $\frac{d_t v}{d p}$ der Lösungen und des Lösungsmittels die Kap. III entwickelten Beziehungen gelten, denn gilt für den Druck-Temperaturquotienten der Lösung und des Lösungsmittels die Beziehung:

$$\left(\frac{d_v p'}{d t}\right)_p = \left(\frac{d_v p}{d t}\right)_{\Delta K + p}$$

und für die Wärmeausdehnung die analoge Beziehung:

$$\left(\frac{d_p v'}{d t}\right)_p = \left(\frac{d_p v}{d t}\right)_{\Delta K + p},$$

so muß auch für die Kompressibilität die Gleichung:

$$\left(\frac{d_t v'}{d p}\right)_p = \left(\frac{d_t v}{d p}\right)_{\Delta K + p}$$

gelten.

$\frac{\Delta_v p}{\Delta t}$ für Wasser nach Amagat.

Konstantes Volumen	Anfangsdruck bei 0° in Atm.	0—10°	10—20°	20—30°
1.0000	1.0	0.27	3.1	5.8
0.9995	10.5	0.33	3.2	5.9
0.9975	49.0	0.55	3.4	6.1
0.990	201	1.5	4.2	6.7
0.980	418	3.1	5.0	8.0
0.970	648	4.5	6.4	9.4
0.960	895	6.2	8.0	10.4
0.950	1170	7.6	9.4	11.7
0.940	1565	9.3	10.6	12.4
0.935	1623	10.0	11.2	13.8
0.930	1785	11.1	12.2	14.9
0.925	1957	11.9	12.9	15.7
0.920	2130	12.6	13.9	15.5
0.915	2335	12.5	14.0	16.7
0.910	2508	14.4	15.4	17.1

V. Zusammenfassung der Regeln über die Volumenänderungen der Lösungen bei Änderung der Temperatur und des Druckes.

Die Abhängigkeit des Volumens einer Flüssigkeit von der Temperatur und dem Druck wird durch die Volumenfläche dargestellt. Der Konstruktion einer solchen Volumenfläche kann man entweder eine konstante Gewichtsmenge oder ein gewisses Normalvolumen zugrunde legen. Für unsere Zwecke ist die Zugrundelegung einer konstanten Gewichtsmenge des Lösungsmittels und seiner Lösungen nicht angezeigt, da die spezifischen Gewichte des Lösungsmittels und des zu lösenden Stoffes sehr verschieden sein können, wodurch ein Vergleich des Verhaltens des Lösungsmittels und seiner Lösungen nicht möglich wäre. Man hat sich also für ein Normalvolumen zu entscheiden. Aus experimentellen Gründen nimmt man wohl am besten das Volumen des Lösungsmittels bei 0^0 und dem Druck $p = 1$ Atmosphäre als Einheit an und bezieht die Volumen des Lösungsmittels bei verschiedenen Temperaturen und Drucken auf dieses Normalvolumen, im folgenden werden wir aber aus Bequemlichkeitsgründen von dem Volumen bei $t = 0$ und $p = 0$ ausgehen.

Errichtet man auf der p, t-Ebene Senkrechte, deren Längen dem Volumen des Lösungsmittels bei verschiedenen Temperaturen und Drucken proportional sind, so werden die Enden dieser Senkrechten durch eine Fläche, die „Volumenfläche", verbunden. Die Schnitte dieser Volumenfläche mit den Ebenen, welche senkrecht zur Temperaturachse, t, verlaufen, sind die Isothermen, und die Schnitte der Volumenfläche mit den zur p-Achse senkrechten Ebenen sind die Isobaren. Fig. 13 gibt im rechtwinkligen, räumlichen Koordinatensystem: v, p, t, die Volumenfläche des Lösungsmittels, deren Isothermen *1*, *1'* und *1''* und deren Isobaren *1* und *1'* den Verlauf der Fläche andeuten. Die Volumenfläche der Lösung geht durch die Isothermen *2*, *2'* und *2''* und durch die Isobare *2*. Es handelt sich hier um den normalen Fall, daß die Wärmeausdehnung des Lösungsmittels mit steigendem Druck abnimmt, die Volumenfläche der Lösung also die Volumenfläche des Lösungsmittels, wenn man von gleichen Volumen bei $p = 0$

und $t = 0$ ausgeht, schneidet, indem die Fläche der Lösung die des Lösungsmittels bei höheren Drucken überlagert, während bei höheren Temperaturen und kleineren Drucken die umgekehrte Beziehung gilt.

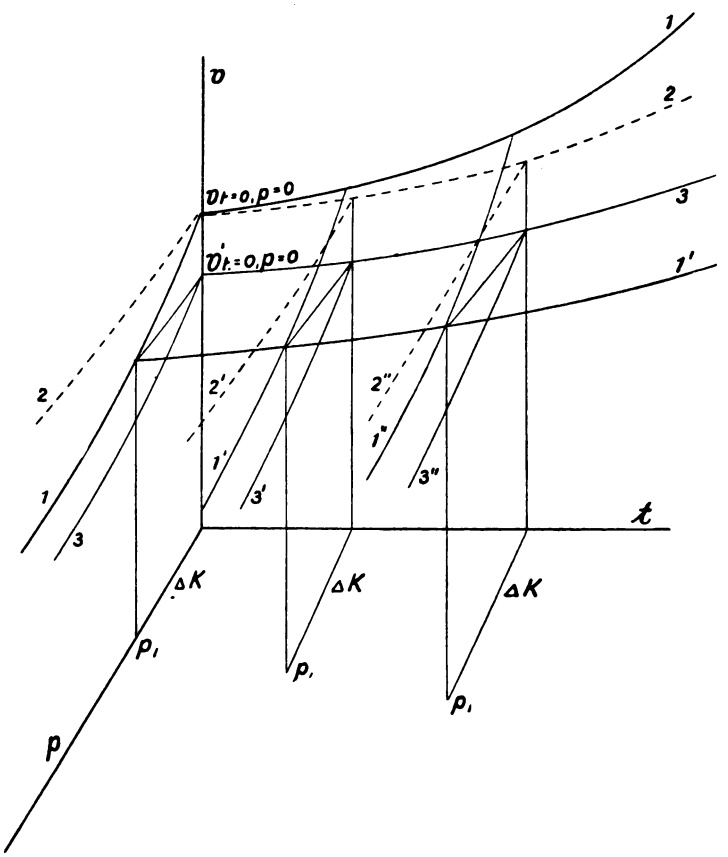


Fig. 13.

Nun ergab sich, daß die Isothermen des Lösungsmittels mit denen der Lösungen zusammenfallen, wenn man erstens für die Anfangsrichtung der Isotherme einer Lösung den Druck p_1 der Isotherme des Lösungsmittels aufsucht, bei dem ihre Richtung gleich jener Anfangsrichtung ist, zweitens die Ordinaten der

Lösungsisothermen mit dem Verhältnis der Volumen des Lösungsmittels beim Druck p_1 und dem Druck $p = 0 : \frac{v_{p=p_1}}{v_{p=0}}$ multipliziert, wodurch aus der ursprüglichen Volumenfläche der Lösung die reduzierte Volumenfläche mit den Isothermen *3*, *3'* und *3''* und der Isobare *3* entsteht, und schließlich drittens die reduzierte Volumenfläche parallel sich selbst in der Richtung der Druckachse zu höheren Drucken um den Druckwert ΔK, der mit dem aus der Wärmeausdehnung der Lösungen ermittelten ΔK-Wert übereinstimmt, verschiebt. Nach Ausführung dieser Operationen soll die Volumenfläche des Lösungsmittels mit der reduzierten Volumenfläche der Lösung koinzidieren. Die Ausführung dieser drei Operationen führte zu den Formeln des Kap. III, welche durch die Erfahrung bestätigt wurden, dadurch ist aber auch die Annahme, auf welcher die erste der drei Operationen basiert, als richtig erwiesen. Es sollen nämlich gleiche Volumen von Lösung und Lösungsmittel bei verschiedenen äußeren Drucken gleiche Kompressibilitäten haben, und zwar sind diese beiden verschiedenen äußeren Drucke dadurch bestimmt, daß bei ihnen die Wärmeausdehnung des Lösungsmittels und der Lösung dieselben sind. Stellt man sich nun die Frage, warum die Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten $\frac{1}{v}\frac{dv}{dt}$ und $\frac{1}{v}\frac{dv}{dp}$ der Lösung und des Lösungsmittels für zwei verschiedene äußere Drucke einander gleich werden, so liegt die Vermutung nahe, daß bei diesen verschiedenen äußeren Drucken die inneren Drucke in der Lösung und dem Lösungsmittel dieselben sind. Denn, wenn das Volumen eine eindeutige Funktion des inneren Druckes ist, und wenn gleiche Änderungen des inneren Druckes, hervorgerufen durch Änderungen des äußeren Druckes oder durch Temperaturänderungen, gleiche Volumänderungen hervorbringen, so müssen auch die inneren Drucke selbst in den beiden Körpern einander gleich sein. Man kommt also zu folgender Formulierung des Gesamtverhaltens der Volumen der Lösungen im Vergleich zu ihrem Lösungsmittel:

Gleiche Volumina von Lösung und Lösungsmittel

haben bei gleichen inneren Drucken gleiche Wärmeausdehnungen und gleiche Kompressibilitäten.

Man kann also das Verhalten der Volumen von Lösung und Lösungsmittel gegenüber Druck- und Temperaturänderungen einander gleichmachen, indem man entweder auf das Lösungsmittel einen gewissen Druck oder auf die Lösung einen diesem Druck gleichen Zug ausübt, doch muß man verschiedene Anfangsvolumina der Lösung und Lösungsmittel nehmen und zwar solche, daß dieselben nach Anbringung des Druckes respektive des Zuges einander gleich werden.

Die geometrische Veranschaulichung dieser Erfahrungen übersieht man in Fig. 13. Nimmt man die ursprünglich verschiedenen Volumen des Lösungsmittels $v_{t=0,\ p=0}$ und der Lösung $v'_{t=0,\ p=0}$, zu denen die Volumenflächen *1*, *1'*, *1''* und *3*, *3'*, *3''* gehören, und komprimiert das Volumen des Lösungsmittels, indem man den Druck auf den Wert $p_1 = \Delta K$ bringt, so wird $v_{t=0,\ p=p_1} = v'_{t=0,\ p=0}$ und die Volumenfläche des Lösungsmittels *1*, *1'* und *1''* sinkt auf die Volumenfläche der Lösung *3*, *3'* und *3''*, wenn man die Zählung des Druckes der Volumenfläche des Lösungsmittels vom Drucke p_1 an beginnt. Übt man umgekehrt auf das Volumen der Lösung $v'_{t-0,\ p=0}$ einen Zug $-p_1 = -\Delta K$ aus, der dieses Volumen gleich dem des Lösungsmittels $v_{t=0,\ p=0}$ macht, so erhebt sich die Volumenfläche der Lösung *3*, *3'* und *3''* bis zur Volumenfläche des Lösungsmittels *1*, *1'* und *1''*, wenn man die Zählung des Druckes der Volumenfläche der Lösung von $-p_1$ an beginnt.

Man kann also das Volumen einer Lösung, wenn das Volumen ihres Lösungsmittels in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur durch die Gleichung

$$v = f(p, t) \tag{1}$$

gegeben ist, durch eine Gleichung der Form

$$v' = f(p + \Delta K, t) \tag{2}$$

darstellen. Hier ist $v = v'$ zu setzen, wenn die Druckzählung für das Volumen der Lösung v' nicht beim äußeren Druck $p = 0$, sondern beim äußeren Druck $p = -\Delta K$ beginnt. Aus (1) und

(2) folgt dann, daß bei gleichen inneren Drucken in der Lösung und dem Lösungsmittel die Ausdehnungskoeffizienten der Lösung und des Lösungsmittels einander gleich sind. Dasselbe gilt dann auch für die Kompressibilitäten.

Da bei gleichen inneren Drucken die Volumen einer Lösung und seines Lösungsmittels sich in gleicher Weise bei Temperatur- und Druckänderungen verändern, so müssen auch die Änderungen des inneren Druckes in der Lösung und im Lösungsmittel dieselben sein. Wenn die inneren Drucke in der Lösung und im Lösungsmittel nicht dieselben Funktionen der Temperatur und des äußeren Druckes sind, so müssen Abweichungen vom idealen Verhalten ihrer Volumen auftreten.

Nun ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Attraktion zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und die zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes wirkende Attraktion sich über größere Temperatur- und Druckintervalle in derselben Weise ändern. Die Folge hiervon sind Abweichungen vom idealen Verhalten der Lösungen. Man ersieht also, daß jener Satz von den gleichen Volumenänderungen bei gleichen inneren Drucken einen Grenzfall beschreibt, dem sich das wirkliche Verhalten der Lösungen in mehr oder weniger ausgedehnten Temperatur- und Druckintervallen anschließt.

VI. Abnorme Ausdehnung der Lösungen.

Der Vergleich der von Marignac bestimmten Isobaren verschiedener Konzentrationen mit den reduzierten Isobaren des Wassers bei verschiedenen Drucken p ergab, daß zwischen 0^0 bis 30^0 jede Isobare einer Lösung mit einer Isobare des Wassers für einen gewissen höheren Druck übereinstimmt. Doch bemerkt man, daß bei konzentrierteren Lösungen auch im Temperaturintervall von 0^0 bis 30^0 Abweichungen auftreten, indem die Isobare der Lösung mit einer Isobare des Lösungsmittels nicht vollständig koinzidiert, sondern nicht selten die Isobaren höheren

Druckes durchschneidet. Es kommen aber auch entgegengesetzte Abweichungen vor, indem die Isobare der Lösung sukzessive die Isobaren des Wassers von höherem zu niederem Druck durchschneidet, und zwar ist diese Art der Abweichungen schon zwischen 0° bis 30° bei den Lösungen von LiCl sehr deutlich. Durch eine sorgfältige Untersuchung der Ausdehnung von Lösungen zwischen 30° und 80° hat G. Landesen[1] gezeigt, daß die zwischen 0° und 30° nicht erheblichen Abweichungen konzentrierterer Lösungen von normalem Verhalten der Lösungen sich zwischen 30° und 80° erheblich vergrößern. Es treten also bei konzentrierteren Lösungen Abweichungen vom normalen Verhalten ein, welche mit steigender Temperatur schnell anwachsen.

In diesen Fällen geht die Ausdehnung der Lösungen nicht so vor sich wie die des Lösungsmittels, das einem bestimmten konstanten äußeren Druck unterworfen ist, sondern so, als ob der höhere äußere Druck auf dem Lösungsmittel sich mit der Temperatur ändert.

Wenn ΔK von der Temperatur unabhängig ist, so haben der innere Druck in der Lösung und der innere Druck in dem Lösungsmittel die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur, dann müßte auch die Anziehung der Moleküle des Lösungsmittels zu denen des gelösten Stoffes unabhängig von der Temperatur sein. Es ist sehr bemerkenswert, daß in verdünnteren Lösungen, deren ΔK-Wert wohl ausschließlich durch die Molekularanziehung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff hervorgerufen wird, diese ΔK-Werte in einem Temperaturintervall von 0 bis 30° unabhängig von der Temperatur sind. Es scheint, daß die Anziehung der Moleküle verschiedener Zusammensetzung von der Temperatur viel weniger beeinflußt wird als die Wirkung von Molekülen gleicher Zusammensetzung aufeinander. In konzentrierteren Lösungen beginnt mit zunehmender Konzentration, entsprechend dem Aneinanderrücken der Moleküle des gelösten Stoffes, die Wirkung dieser Moleküle, also gleichartiger Moleküle, aufeinander sich geltend zu machen und dementsprechend kommt jetzt zum

[1] Untersuchung der Wärmeausdehnung der Lösungen. Dorpat 1905 (russisch).

Hauptgliede von ΔK ein Glied hinzu, welches der Wirkung gleicher Moleküle seinen Ursprung verdankt und deshalb von der Temperatur stärker beeinflußt wird.

Unter der Voraussetzung, daß das Volumen eine Funktion des inneren Druckes ist, kann man aus den Abweichungen der Lösungen von ihrem normalen Verhalten die Änderungen ihrer ΔK-Werte mit der Temperatur berechnen. Fig. 14 gibt einige re-

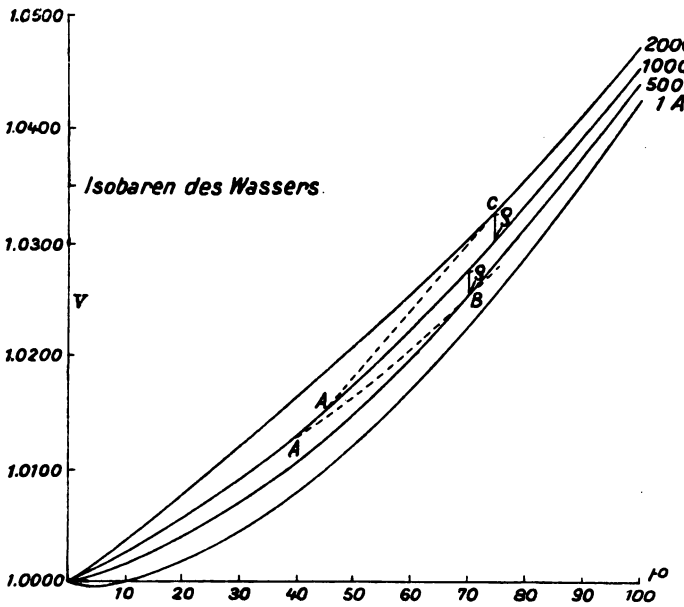


Fig. 14.

duzierte Isobaren des Wassers. Die Isobare der Lösung möge von 0° bis 40° mit der Isobare des Wassers für 1000 Atmosphären zusammenfallen, dann aber bei höheren Temperaturen von derselben abweichen, indem sie die Isobaren des Wassers niederer Drucke sukzessive durchschneidet.

Bei etwa 70° durchschneidet sie, die gestrichelte Linie, im Punkte B die Isobare des Wassers für 500 Atmosphären. Die Volumendifferenz ϱ gibt also den Unterschied des Volumens der Lösung bei normalem Verhalten und ihres wirklichen Volumens

bei 70° an. Ist diese Abweichung auf ein Anwachsen von ΔK zurückzuführen, so muß die Beziehung

$$\Delta\Delta K = \frac{\varrho}{\mu_m}$$

gelten.

Hier bedeuten $\Delta\Delta K$ die Änderung von ΔK zwischen 40° und 70° und μ_m die mittlere Kompressibilität der Lösung zwischen 40° und 70°.

In ganz analoger Weise ergibt sich bei der entgegengesetzten Abweichung des gestrichelten Teiles einer anderen Lösungsisobare AC (Fig. 16) die Anwendung von ΔK zu

$$\Delta\Delta K = -\frac{\varrho}{\mu_m}.$$

Die Änderung von ΔK mit der Temperatur ergibt sich also zu

$$\mp\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} = \pm\frac{1}{\Delta t}\frac{\varrho}{\mu_m}.$$

Wenn die Koinzidenzdrucke der Isobaren des Lösungsmittels mit einer Lösungsisobare bei steigender Temperatur abnehmen, so wächst der ΔK-Wert der Lösung und umgekehrt. Die Änderung von ΔK mit der Temperatur um 1 Atmosphäre hat eine Änderung der Koinzidenzdrucke von 6—9 Atmosphären zur Folge. Es sind also die Temperaturänderungen von ΔK an den Koinzidenzdrucken erheblich vergrößert wahrzunehmen.

Die von G. Landesen bestimmten Koinzidenzdrucke und die von ihm aus diesen berechneten ΔK-Werte sind für einige Lösungen von KCl, K_2SO_4, LiCl und Rohrzucker in den folgenden Tabellen verzeichnet. m bedeutet die Anzahl der gelösten Gramme in 100 g Wasser und n die Anzahl von Grammolekülen in 1000 g Wasser. Die Koinzidenzdrucke K' geben den Druck derjenigen Isobaren des Wassers, welche bei der betreffenden Temperatur mit der Isobare der Lösung für den Druck 1 Atmosphäre zusammenfällt. Die wahren ΔK-Werte der Temperatur t^0 sind gleich $\Delta K' - 1$ bei 0° plus $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} \times t^0$.

KCl

Koinzidenzdrucke K'

m	0.074	0.297	0.784	1.512	3.77
n	0.01	0.04	0.105	0.203	0.506
40°	7	29	71	135	285
50°	5	24	75	142	291
60°	5	30	89	150	308
70°	6	33	90	162	341
80°	6	—	100	163	351
			ΔK		
0°	5	20	52	101	—
10°	5	19.8	51.5	100	265
30°	5	19.5	50.6	98	262.8
40°	5	19.4	50.1	97	261.7
60°	5	19.0	49.1	95	259.5
80°	5	18.7	48.2	93	257.3

K_2SO_4

Koinzidenzdrucke K'

m	0.209	0.711	1.776	3.576
n	0.012	0.041	0.102	0.205
40°	26	81	173	302
50°	20	82	176	311
60°	25	102	194	331
70°	21	113	212	369
80°	26	119	235	406
		ΔK		
0°	16	52	126	257
10°	15.9	51.3	124.6	255.3
30°	15.6	49.8	121.8	251.9
40°	15.5	49.1	120.4	250.2
60°	15.3	47.6	117.6	246.8
80°	15.0	46.2	114.8	243.4

LiCl

Koinzidenzdrucke K'

m	0.053	0.212	0.536	2.424	5.203	10.831
n	0.012	0.050	0.126	0.571	1.225	2.550
40°	9	14	31	130	221	320
50°	− 1	11	28	110	176	241
60°	3	16	23	91	131	144
70°	− 4	11	8	41	44	< 1
80°	− 5	7	− 16	< 1	< 1	< 1

LiCl (Fortsetzung)

			ΔK			
0°	3	12	31	146	323	495
40°	3	12		149.6	338.8	520.0
60°	3	12		153.3	350.8	548.5
80°	3	12	34.4	159.6	365.8	587.0

Rohrzucker

	Koinzidenzdrucke K'				
m	0.341	1.409	3.373	7.038	39.57
n	0.010	0.041	0.099	0.206	1.157
40°	12	45	103	187	784
50°	9	46	109	193	794
60°	12	52	124	212	814
70°	16	65	138	237	875
80°	26	63	146	259	935
			ΔK		
0°	6	28	67	142	744
40°	5.6	26.5	63.2	136.0	742.3
60°	5.3	25.7	61.4	134.0	738.5
80°	5.1	25.0	59.5	131.0	734.7

Bei den Lösungen von KCl, K_2SO_4 und Rohrzucker ist $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ unabhängig von der Temperatur und ändert sich proportional der Konzentration. Bei den Lösungen von LiCl wächst $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ mit steigender Temperatur. Betreffs der Abhängigkeit der ΔK-Werte von der Temperatur der Lösungen von $MgSO_4$, Natriumacetat und Carbonat sei auf die Arbeit von G. Landesen verwiesen.

a) Die abnorme Wärmeausdehnung der Lösungen und die Abweichungen von der Theorie van't Hoffs über das Ludwig-Soretsche Phänomen.

Erwärmt man das obere Ende eines Zylinders, gefüllt mit einer Lösung, so diffundiert der gelöste Stoff aus den warmen Schichten zu den kälteren, es stellt sich mit der Zeit ein Gleichgewicht ein, indem nach van't Hoff[1] wie bei Gasen die Kon-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 1, S. 487.

zentrationen C_{T_1} und C_{T_2} der Schichten zweier verschiedener absoluter Temperaturen T_1 und T_2 diesen umgekehrt proportional sind. Die allerdings schwierigen Versuche haben diese Beziehung im allgemeinen nicht bestätigt, sowohl Soret[1] als auch Arrhenius[2] fanden erhebliche Abweichungen. Die van't Hoffsche Beziehung

$$\frac{C_{T_1}}{C_{T_2}} = \frac{T_2}{T_1} \tag{1}$$

kann wohl nur dann zutreffen, wenn ΔK unabhängig von der Temperatur ist. Ändert sich aber ΔK mit der Temperatur, so tritt eine neue Kraftkomponente nach der Seite des Temperaturgefälles hin auf, nach der ΔK wächst. In nicht zu konzentrierten Lösungen, in denen ΔK als identisch mit der Molekularattraktion zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel betrachtet werden kann, wird im Gleichgewicht das Verhältnis der Konzentrationen in den Schichten mit den Temperaturen T_1 und T_2 proportional den ΔK-Werten und umgekehrt proportional den absoluten Temperaturen sich einstellen

$$\frac{C_{T_1}}{C_{T_2}} = \frac{T_2}{T_1}\,\frac{\Delta K_{T_1}}{\Delta K_{T_2}}. \tag{2}$$

Wächst ΔK mit steigender Temperatur, so wird wie bei den Lösungen von LiCl ein bedeutend kleinerer Wert des Konzentrationsverhältnisses sich einstellen, als nach der Gleichung (1) zu erwarten ist. In der Tat fand Soret für $\frac{C_{293°}}{C_{353°}}$ 1.006, während nach Gleichung (1) 1.205 zu erwarten wäre, und bei NaOH, bei dem nach Arrhenius für die Lösung $n_v = 1.0$ eine erhebliche Abweichung nach der anderen Seite hin auftritt, scheint ΔK in der Tat mit steigender Temperatur abzunehmen. Zu einer Entscheidung der Frage, ob die Verteilung des gelösten Stoffes

---

[1] *Arch. des sciences phys. et naturelles* [3] 2, p. 48; *Ann. Chim. et Phys.* (5) 22, p. 293.

[2] *Öfversigt af Vetensk. Akad. Förhandl.* (1894) Nr. 2, p. 61 und *Zeitschr. phys. Chem.* 26, S. 187.

zwischen warmen und kalten Schichten in so einfacher Weise mit der Wärmeausdehnung zusammenhängt, kann man aber auf Grund der vorliegenden Messungen nicht gelangen.

VII. Das über die Wärmeausdehnung von Lösungen in Wasser vorliegende Beobachtungsmaterial.

Um zu einer Einsicht über die Abhängigkeit der zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel wirkenden inneren Kräfte von der Konzentration und der Natur des gelösten Stoffes sowie des Lösungsmittels zu gelangen, ist es erforderlich, das ziemlich umfangreiche Beobachtungsmaterial über die Wärmeausdehnung der Lösungen möglichst leicht übersehen zu können. Dieses Ziel ist durch folgende Zusammenstellung zu erreichen gesucht. Vor allem findet man die reduzierten Isobaren des Wassers, Tabelle 1 und 2, dann folgen für die Lösungen des Wassers die Drucke p, bei denen die Isobaren des Wassers mit denen der Lösungen, welche sich sämtlich auf den Druck $p = 1$ Atm. beziehen, zusammenfallen. Diese Koinzidenzdrucke p können mit Hilfe der Tabellen 1 und 2 S. 62, 63, 64 und 65 leicht ermittelt werden. Erweisen sich die Koinzidenzdrucke p für eine Lösung als unabhängig von der Temperatur innerhalb der Fehlergrenzen, so ergibt sich der ΔK-Wert der Lösung aus dem Mittel der Koinzidenzdrucke p_m zu: $\Delta K = p_m - 1$.

Wenn aber die Koinzidenzdrucke mit steigender Temperatur einen Gang zeigen, so wird man gemäß den Resultaten des Kap. VI den Wert p, welcher der Temperatur des Volumenminimums am nächsten liegt, als den dem ΔK-Wert der Lösung sich am meisten nähernden zu betrachten haben.

Ist für eine Lösung der Koinzidenzdruck bei der Temperatur t bekannt, so kann aus der Tabelle 1 oder 2 leicht das auf den Volumenwert bei $t = 0^0$ reduzierte Volumen bei t^0 entnommen werden. Aus diesem Grunde ist auf eine Wiedergabe der Volumen der Lösungen verzichtet worden.

Tabelle 1.

Reduzierte Isobaren des Wassers für die Drucke von 1 bis 1000 Atmosphären.

p Atm.	0°	δ' 0.00	5°	δ' 0.00	10°	δ' 0.00	15°	δ' 0.00	20°	δ' 0.00	30°	δ' 0.00
1	1.00000	—	0.99988	026	1.00014	060	1.00074	090	1.00164	257	1.00421	336
δ	—		19	—	29	—	39	—	44	—	52	—
100	1.00000	—	1.00007	036	1.00043	069	1.00113	095	1.00208	265	1.00473	347
δ	—		15	—	28	—	40	—	47	—	59	—
200	1.00000	—	1.00022	049	72	081	152	103	255	277	532	350
δ	—		22	—	27	—	37	—	48	—	57	—
300	1.00000	—	45	054	98	091	190	114	303	286	590	359
δ	—		14	—	25	—	34	—	41	—	54	—
400	1.00000	—	59	064	1.00123	100	223	121	345	299	643	365
δ	—		7	—	25	—	33	—	40	—	49	—
500	1.00000	—	67	082	149	107	256	129	385	307	692	373
δ	—		8	—	20	—	28	—	35	—	47	—
600	1.00000	—	75	094	168	115	284	136	420	320	740	374
δ	—		10	—	23	—	31	—	35	—	42	—
700	1.00000	—	85	107	192	128	315	139	455	328	782	380
δ	—		12	—	20	—	28	—	31	—	44	—
800	1.00000	—	96	116	213	131	343	142	485	340	826	381
δ	—		13	—	16	—	24	—	33	—	35	—
900	1.00000	—	1.00109	120	229	139	368	151	519	342	861	390
δ	—		17	—	30	—	32	—	33	—	57	—
1000	1.00000	—	126	133	259	140	400	153	552	365	917	413

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

Reduzierte Isobaren des Wassers für die Drucke von 1 bis 1000 Atmosphären.

p Atm.	40°	δ' 0.00	50°	δ' 0.00	60°	δ' 0.00	70°	δ' 0.00	80°	δ' 0.00	90°	δ' 0.00	100°
1	1.00768	426	1.01194	497	1.01691	563	1.02254	631	1.02882	672	1.03554	745	1.04299
δ	52	—	51	—	45	—	40	—	35	—	—	—	30
100	1.00820	425	1.01245	490	1.01736	558	1.02294	623	1.02917	—	—	—	1.04329
δ	63	—	67	—	62	—	53	—	43	—	—	—	23
200	883	429	1312	486	1798	548	2346	614	1.02960	—	—	—	4352
δ	66	—	65	—	67	—	56	—	46	—	—	—	22
300	949	428	1377	487	1864	538	2402	604	3006	661	1.03667	707	4374
δ	59	—	65	—	62	—	61	—	57	—	30	—	20
400	1.01008	433	1442	484	1926	537	2463	589	3053	644	3697	697	4395
δ	57	—	57	—	62	—	58	—	49	—	34	—	22
500	1065	433	1499	490	1988	534	2522	580	3102	630	3732	685	4417
δ	49	—	50	—	52	—	49	—	40	—	34	—	23
600	1114	434	1548	492	2040	530	2570	572	3142	623	3765	675	4440
δ	48	—	53	—	47	—	51	—	43	—	37	—	23
700	1162	439	1602	486	2087	534	2621	564	3186	617	3802	661	4464
δ	45	—	48	—	50	—	45	—	41	—	39	—	31
800	1207	443	1650	488	2137	529	2667	560	3227	614	3841	654	4495
δ	44	—	44	—	44	—	40	—	44	—	33	—	25
900	1251	443	1694	488	2182	525	2707	565	3271	603	3875	645	4519
δ	79	—	48	—	42	—	40	—	44	—	42	—	31
1000	1330	411	1742	482	2224	532	2747	569	3316	600	3916	634	4550

Tabelle 2.

Relative Volumina des Wassers für Temperaturen von 0—40° C. und Drucke von 1000—2000 Atm.

p Atm.	0°	5°	δ' 0.00	10°	δ' 0.00	15°	δ' 0.00	20°	δ' 0.00	30°	δ' 0.00	40°
1000	1.00000	1.00126	133	1.00259	140	1.00400	153	1.00552	365	1.00917	413	1.01330
δ	—	0.00003	—	0.00005	—	0.00008	—	0.00018	—	0.00019	—	0.00031
1100	1.00000	1.00129	135	1.00265	143	1.00407	163	1.00570	366	1.00936	425	1.01362
δ	—	1	—	6	—	8	—	12	—	15	—	30
1200	1.00000	1.00130	141	1.00271	144	1.00415	166	1.00582	370	1.00952	440	1.01392
δ	—	6	—	11	—	22	—	29	—	25	—	31
1300	1.00000	1.00135	147	1.00282	156	1.00438	172	1.00610	366	1.00976	447	1.01424
δ	—	6	—	17	—	18	—	23	—	24	—	26
1400	1.00000	1.00141	158	1.00299	157	1.00456	177	1.00634	367	1.01001	449	1.01450
δ	—	4	—	12	—	16	—	13	—	19	—	21
1500	1.00000	1.00145	166	1.00311	162	1.00473	174	1.00646	374	1.01020	450	1.01471
δ	—	6	—	12	—	18	—	13	—	19	—	16
1600	1.00000	1.00151	172	1.00323	168	1.00490	169	1.00659	380	1.01040	447	1.01487
δ	—	9	—	12	—	18	—	24	—	29	—	22
1700	1.00000	1.00160	175	1.00335	174	1.00508	175	1.00683	386	1.01069	440	1.01509
δ	—	6	—	11	—	08	—	13	—	19	—	16
1800	1.00000	1.00166	180	1.00345	171	1.00516	180	1.00696	393	1.01089	436	1.01524
δ	—	8	—	12	—	08	—	12	—	25	—	21
1900	1.00000	1.00174	183	1.00357	167	1.00524	183	1.00708	406	1.01114	432	1.01545
δ	—	3	—	8	—	12	—	13	—	25	—	21
2000	1.00000	1.00176	188	1.00365	172	1.00537	184	1.00721	418	1.01139	428	1.01566

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

Relative Volumina des Wassers für Temperaturen von 0—40° C. und Drucke von 2000—3000 Atm.

p Atm.	0°	5°	δ' 0.00	10°	δ' 0.00	15°	δ' 0.00	20°	δ' 0.00	30°	δ' 0.00	40°
2000	1.00000	1.00176	188	1.00365	172	1.00537	184	1.00721	418	1.01139	428	1.01566
δ	—	11	—	12	—	18	—	24	—	35	—	32
2100	1.00000	1.00188	189	1.00377	178	1.00555	190	1.00745	429	1.01174	425	1.01599
δ	—	5	—	1	—	12	—	8	—	20	—	21
2200	1.00000	1.00193	185	1.00378	189	1.00567	185	1.00753	441	1.01194	426	1.01620
δ	—	3	—	− 10	—	7	—	8	—	14	—	11
2300	1.00000	1.00190	178	1.00368	206	1.00575	186	1.00760	448	1.01208	423	1.01631
δ	—	6	—	7	—	13	—	19	—	14	—	16
2400	1.00000	1.00196	179	1.00375	212	1.00587	192	1.00779	444	1.01223	424	1.01647
δ	—	− 2	—	6	—	8	—	13	—	9	—	10
2500	1.00000	1.00194	187	1.00381	214	1.00595	197	1.00792	439	1.01232	425	1.01657
δ	—	− 2	—	7	—	2	—	7	—	9	—	10
2600	1.00000	1.00193	195	1.00388	209	1.00597	202	1.00799	442	1.01240	426	1.01667
δ	—	12	—	12	—	8	—	13	—	9	—	14
2700	1.00000	1.00204	195	1.00400	205	1.00605	207	1.00812	437	1.01249	432	1.01681
δ	—	1	—	5	—	7	—	8	—	4	—	10
2800	1.00000	1.00205	200	1.00405	207	1.00612	207	1.00820	434	1.01254	437	1.01691
δ	—	− 2	—	− 4	—	− 3	—	2	—	3	—	4
2900	1.00000	1.00203	198	1.00401	209	1.00610	212	1.00822	435	1.01257	439	1.01696
δ	—	− 19	—	− 10	—	− 10	—	− 9	—	− 8	—	− 1
3000	1.00000	1.00184	207	1.00391	209	1.00600	213	1.00813	436	1.01249	445	1.01694

a) Die reduzierten Isobaren des Wassers.

Die von Amagat (Tabelle No. 62 u. 63 Annales de chimie et de physique VI, 29, p. 544, 1893) gegebenen Volumen des Wassers wurden für jeden Druck auf das Volumen des Wassers bei 0^0 reduziert, indem das Volumen bei t und p durch das Volumen bei $t = 0$ und p dividiert wurde. Die Rechnung wurde von Herrn G. Landesen und mir unabhängig voneinander ausgeführt. Die Volumen und ihre Differenzen wurden, bis auf die 6. Stelle berechnet und dann auf die 5. Stelle abgerundet, in den Tabellen 1 und 2 verzeichnet. Die Differenzen δ' für je zwei in einer Horizontalen stehenden Volumen sind zur Erleichterung der Reduktion des reduzierten Volumens einer Lösung auf die in den Tabellen nicht berücksichtigten Temperaturen angegeben, außerdem findet man zur Erleichterung der Interpolation des Koinzidenzdruckes die Differenzen δ für je zwei Volumen, deren Drucke sich um je 100 Atmosphären unterscheiden. Da die von Amagat für den Druck $p = 1$ Atmosphäre für die Temperaturen von 40^0 bis 80^0 angegebenen Volumen des Wassers eine geringere Genauigkeit als die von G. Landesen[1] gemessenen besitzen, so sind in den Tabellen jene durch diese ersetzt.

Die Benutzung der Tabellen 1 und 2 zur Ermittelung des Koinzidenzdruckes p erläutert folgendes Beispiel. Gesetzt das reduzierte Volumen einer Lösung ist bei 60^0 1.01988, dann ergibt sich aus Tabelle 1 der Koinzidenzdruck $p = 500$ Atmosphären; ist das Volumen bei 60^0 1.02014, so ergibt sich unter Benutzung der zugehörigen Differenz $\delta\ \Delta p$ zu 550 Atmosphären. Umgekehrt ist es natürlich ebenso leicht, für einen gegebenen Koinzidenzdruck das zugehörige Volumen zu finden, so ergibt sich für $p = 766$ Atmosphären und 10^0 das reduzierte Volumen der Lösung zu 1.00205.

---

[1] Untersuchung der Wärmeausdehnung der Lösungen. Dorpat 1905. Matthiesen. (Russisch.)

b. Die Wärmeausdehnung der Lösungen in Wasser.

In den folgenden Tabellen sind die Koinzidenzdrucke p der Isobaren des Wassers mit den Isobaren der Lösungen für den Druck $p = 1$ Atmosphäre verzeichnet. Die Fehler dieser Drucke sind nicht unerheblich, denn einem Fehler von ± 0.0001 des auf 0^0 reduzierten Volumens der Lösung entspricht bei 10^0 ein Fehler von 33, bei 30^0 von 20 und bei 100^0 von 40 Atmosphären. Die Fehler der reduzierten Volumen dürften von 0^0 bis 30^0 in der Regel einige Einheiten der 5. Stelle betragen, wodurch die entsprechenden Koinzidenzdrucke mit Fehlern von 10 bis 20 Atmosphären behaftet sein können. Bei höheren Temperaturen sind aber die Fehler der Volumenbestimmungen mit Ausnahme der von de Lannoy und Landesen sehr viel erheblicher, weil nur diese Beobachter genügende Sorgfalt auf die Temperaturbestimmung verwandt haben. Folgender Vergleich der Volumen einiger Lösungen bei 100^0 ergibt ganz außerordentliche Abweichungen.

NaCl

m =	2.78	5.62	12.21
Kremers	1.0448	1.0460	1.0485
Gerlach	1.0443	1.0454	1.0477
Zepernick	1.0442	1.0468	1.0475

$CaCl_2$

m =	5.64	10.58	27.97
Kremers	1.0437	1.0439	1.0444
Gerlach	1.0428	1.0429	1.0434
Bremer	1.0458	1.0447	1.0440
Zepernick	1.0446	1.0438	1.0432

KCl

m =	8.05	15.76
Kremers	1.0436	1.0432
Gerlach	1.0446	1.0452
Zepernick	1.0444	1.0453

Na_2SO_4

m =	1.72	3.46
Gerlach	1.0440	1.0448
Zepernick	1.0439	1.0454

Na_2CO_3

m =	2.63	5.30
Gerlach	1.0440	1.0462
Bremer	1.0472	1.0482
Zepernick	1.0458	1.0469

Die Bestimmungen Kremers[1], Gerlachs[2] und Zepernicks[3] differieren im Mittel um 0.0007. Im allgemeinen nehmen die

[1] *Pogg. Ann.* **100** (1858), 394.

[2] Spezifische Gewichte von Salzlösungen. Freiberg 1859.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **16** (1895), 659.

Bestimmungen von Zepernick, die extrapoliert sind, eine Mittelstellung zwischen den Werten von Kremers und Gerlach ein. Durchweg viel zu groß im Vergleich zum Mittel aus den Daten anderer Beobachter, um 0.0015, sind die von Bremers[1] ausgefallen.

Da ein Fehler von ± 0.001 des Volumens den Koinzidenzdruck je nach der Temperatur um 200 bis 400 Atmosphären beeinflußt, so würde die Ermittelung der Koinzidenzdrucke aus den Volumen der älteren Beobachter für Temperaturen über 40° behufs Bestimmung der ΔK-Werte und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bedeutungslos sein. Die von den Beobachtern direkt angegebenen Volumen findet man an folgenden Stellen: Kremers, Pogg. Ann. Bd. 100, 105 u. 108; Gerlach, Spezifische Gewichte von Salzlösungen, Freiberg 1859; de Heen, Memoires couronnes de l'Acad. belgique, 8°, Bd. 31 (1881) S. 38; Schulze, Zeitschr. f. analyt. Chem. 21 (1882) S. 167; Bender, Wied. Ann. 22 (1884) S. 179, 31 (1887) S. 872; Forch, Wied. Ann. 55 (1895) S. 116; de Lannoy, Zeitschr. f. phys. Chem. 18 (1895) S. 443; R. Hasselbladt u. W. Lerche, zum Teil Zeitschr. f. phys. Chem. 17 (1895), S. 630; Labbé, unveröffentlicht, 1894, Dorpat, Kandidatenschrift.

Die Konzentrationen der untersuchten Lösungen wurden von verschiedenen Beobachtern in verschiedenen Maßsystemen angegeben. n_v bezeichnet die Anzahl von Grammolekülen im Liter Lösung, n die Anzahl von Grammolekülen in 1000 g Wasser, p die Anzahl von g-Salz in 100 g Lösung und m die Anzahl von g-Salz in 100 g Wasser. Auf letzteres Konzentrationssystem sind alle übrigen umgerechnet worden. Die Formel des wasserfreien Salzes nebst seinem Molekulargewicht findet man am Kopf jeder Tabelle; alle Konzentrationen beziehen sich auf das wasserfreie Salz.

Bei der Ableitung der ΔK-Werte aus den Koinzidenzdrucken wurde, wenn die Koinzidenzdrucke bei steigender Temperatur innerhalb der Fehlergrenzen um einen Mittelwert unregelmäßig schwankten, dieser Mittelwert als ΔK_m-Wert bezeichnet.

Wenn dagegen die Koinzidenzdrucke mit steigender Temperatur regelmäßig zu- oder abnahmen, so wurde in der Regel der

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 423.

bei den niedrigsten Temperaturen gefundene Koinzidenzdruck als ΔK-Wert betrachtet. Da die Koinzidenzdrucke bei 5° der von Forch bestimmten Volumen sich häufig in auffallender Weise von den folgenden bei 10° und 15° unterscheiden, so wurde hier häufig das Mittel aus den Koinzidenzdrucken der 3 oder 4 tiefsten Temperaturen genommen, auch wenn diese Drucke noch einen deutlichen „Gang" zeigten.

Kremers hat die von ihm bestimmten Volumen durchweg auf das Volumen bei 19.5° reduziert. Zur Ermittelung der diesem Volumen entsprechenden Koinzidenzdrucke wurde eine besondere Tabelle der auf das Volumen bei 19.5° reduzierten Isobaren des Wassers berechnet. Die Volumina von Kremers sind nur zum Teil berücksichtigt worden und zwar hauptsächlich die Volumen der ersten Arbeit von Kremers, in seinen späteren Arbeiten hat Kremers vorzugsweise Lösungen höherer Konzentration untersucht.

Vergleicht man die nach Angaben verschiedener Beobachter ermittelten Koinzidenzdrucke, so findet man Abweichungen, welche bis auf 13% des Koinzidenzdruckes steigen. Das Mittel aus allen Abweichungen in 40 Vergleichen beträgt 43 Atmosphären, entspricht also einem Fehler des Volumens von 0.00005 der einzelnen Bestimmung. Der Fehler, zu dem man auf Grund des Vergleichs der Bestimmung verschiedener Beobachter gelangt, entspricht einem Temperaturfehler von etwa 0.02° bei 20° bis 30°. Nur bei besonderen Maßnahmen dürfte man diesen Temperaturfehler bei einer größeren Messungsreihe verringern können.

Abgesehen von einzelnen größeren Versehen, die bei der Durchführung des Vergleichs der Isobaren der Lösungen mit den Isobaren des Lösungsmittels leicht aufgefunden werden, ergibt also die Untersuchung des vorliegenden Beobachtungsmaterials ein günstiges Resultat, der mittlere Fehler desselben entspricht zwischen 0° und 30° den Anforderungen, die man billiger Weise an dasselbe stellen kann. Bei höheren Temperaturen werden allerdings die älteren Angaben unbrauchbar, nur wenn der Beobachter über 30° sich eines Dampfbades bedient hat, sind die betreffenden Beobachtungen zu berücksichtigen.

NaCl 58.4

	Marignac					Gerlach	
m	1.62	3.24	6.48	12.96	25.93	m 5.26	11.11
t NaCl	+200 aq	+100 aq	+50 aq	+25 aq	+12.5 aq	p 5	10
10°	183	342	665	1202	2100	444	952
15	182	330	655	1234	2210	—	—
20	184	340	674	1304	2400	462	990
30	—	—	671	1342	2248	496	952
40	—	—	—	—	—	491	959
ΔK	182	336	665	1217	2154	472	962
$\frac{\Delta K}{m}$	113	104	103	94	83	90	87

	Schulze			Kremers					
m	0.058	0.584	t m	4.7	10.0	15.4	20.5	26.3	31.4
t n_v	0.01	0.1							
5°	13	37	0°	452	960	1488	—	—	—
10	17	75	10	464	1050	1525	2000	2500	2900
15	15	75	30	445	1025	1483	2050	2900	3400
20	10	74	40	460	1020	1666	2475	3400	—
30	21	81	ΔK	455	1014	1540	2175	2500	2900
ΔK	14	67	$\frac{\Delta K}{m}$	96	102	100	106	95	92
$\frac{\Delta K}{m}$	240	115							

$NaNO_3$ 85

		Forch			De Lannoy	
	n_v	0.49	0.979	1.958		
t	m	4.28	8.59	17.50	4.17	11.11
5°		379	869	1879	—	—
10		459	904	1888	505	1100
15		472	922	2091	—	—
20		485	962	2326	485	1300
30		526	1006	2387	496	1458
40		575	1074	> 3000	531	1544
	ΔK	450	900	1880	495	1100
	$\frac{\Delta K}{m}$	105	105	107	119	99

Na_2SO_4 142

	Marignac					Gerlach		Schulze
m	1.97	3.94	7.88	15.76	31.53	5.26	11.11	m 7.1
t	+400 aq	+200 aq	+100 aq	+50 aq	+25 aq	5%	10%	$n_v = 1$
5°	200	387	709	1400	2300	—	—	t
10	210	391	752	1400	2280	600	790	5° 674
15	230	398	766	1400	2400	—	—	10 682
20	216	404	766	1490	2280	600	840	15 707
30	233	425	805	1300	2400	625	870	20 708
40	—	—	—	—	—	612	900	30 730
ΔK	205	398	750	1400	2390	600	800	ΔK 674
$\frac{\Delta K}{m}$	104	101	95	89	95	114	91	$\frac{\Delta K}{m}$ 95

NaOH 42

	Forch			Hasselbladt				Schulze
m	1.59	3.19	6.34	1.05	2.10	4.18	8.37	4.18
t n_v	0.38	0.76	1.52	0.25	0.50	1.00	2.00	1.00
5°	253	516	964	—	—	—	—	752
10	299	506	983	254	424	798	1466	762
15	267	568	1056	247	424	797	—	774
20	299	572	1090	229	430	819	1344	797
30	315	—	1106	267	435	847	1248	822
ΔK_m	286	540	974	249	428	815	1466	763
$\frac{\Delta K_m}{m}$	180	169	154	237	204	195	175	182

KCl 74.5

	Kremers							
t m	5.2	11.2	16.8	17.9	22.5	23.2	33.4	33.7
10°	326	677	—	1030	1180	1210	—	1400
30	300	600	900	900	1030	1140	1370	1400
40	309	551	800	818	950	1030	1320	1340
ΔK_m	312	607	850	916	1080	1126	1345	1380
$\frac{\Delta K_m}{m}$	60	55	55	51	48	49	40	41

KNO_3 101

Forch

	m	5.03	10.15
t	n_v	0.486	0.972
5°		325	743
10		405	741
15		413	767
20		422	806
30		451	855
40		486	908
	ΔK	400	740
	$\frac{\Delta K}{m}$	79	73

K_2SO_4 174

Forch

	m	4.43	8.66
t	n_v	0.249	0.497
5°		274	581
10		330	602
15		329	604
20		331	605
30		342	613
40		362	638
	ΔK_m	328	607
	$\frac{\Delta K_m}{m}$	74	69

KBr 119

		Forch			De Lannoy	
	m	6.3	12.7	25.1	11.11	25.00
t	n_v	0.516	1.032	2.064		
5°		255	563	981	—	—
10		304	585	1013	555	1020
15		301	593	1187	—	—
20		306	596	1191	517	1167
30		321	609	1172	538	1200
40		340	643	1149	540	1074
	ΔK_m	304	598	1049	530	1020
	$\frac{\Delta K_m}{m}$	48	47	42	48	41

KJ 166

		Forch				Hasselbladt		
	m	8.66	17.34	36.47	4.32	8.65	17.31	36.40
t	n_v	0.501	1.002	2.005	0.25	0.50	1.00	2.00
5°		299	717	1578	—	—	—	—
10		377	725	1502	209	392	704	1450
15		377	745	1573	214	405	723	—
20		387	773	1658	223	411	740	1644
30		403	802	1795	250	466	781	1802
40		436	870	1910	—	—	—	—
	ΔK	377	730	1550	215	403	722	1450
	$\frac{\Delta K}{m}$	43	42	42	50	47	42	40

KOH 56.1

		Forch			Hasselblatt		
	m	2.66	5.31	10.58	2.80	5.60	—
t	n_v	0.474	0.948	1.896	0.50	1.00	2.00
5°		284	636	1015	—	—	—
10		343	634	1127	369	665	2644?
15		340	647	1222	360	661	2150?
20		341	645	1218	359	660	2050?
30		350	647	1216	373	670	—
	ΔK	340	641	1120	362	661	—
	$\frac{\Delta K}{m}$	128	121	105	129	118	—

HCl 36.4

		Marignac					Schulze
HCl	+ 200 aq	+ 100 aq	+ 50 aq	+ 25 aq	+ 12.5 aq		n_v 1.00
t	m 1.01	2.01	4.02	8.04	16.08		3.71
10°	86	180	350	652	1400		313
15	81	190	315	652	1416		300
20	77	180	317	653	1440		303
30	75	165	295	605	1442		290
ΔK_m	80	179	319	640	1424		304
$\frac{\Delta K_m}{m}$	79	89	79	80	89		81

HNO_3 63

		Forch		Schulze
	m 3.19	6.51	13.48	6.52
t	n_v 0.50	0.999	1.998	1.00
5°	273	688	1628	630
10	337	691	1582	648
15	339	708	1672	668
20	348	737	1825	686
30	371	779	1966	725
40	404	871	2167	—
ΔK	340	694	1627	639
$\frac{\Delta K}{m}$	106	106	123	98

H_2SO_4 98

	Marignac				Forch	Schulze
H_2SO_4	+400 aq	+200 aq	+100 aq	+50 aq	n_v 1.016	1.00
t m	1.33	2.66	5.32	10.65	5.11	5.03
5°	—	—	—	—	596	570
10	183	354	674	1500	621	613
15	188	330	685	1578	643	634
20	188	352	720	1686	663	653
30	189	380	752	1784	709	700
ΔK	187	342	679	1500	618	590
$\frac{\Delta K}{m}$	140	129	128	142	121	117

NH_4Cl 53.4

Gerlach		
m	11.1	25.0
t	10%	20%
10°	626	1016
20	630	1020
30	612	972
40	591	840
ΔK	628	1018
$\frac{\Delta K}{m}$	57	46

NH_4NO_3 80

		Forch			De Lannoy		
	m	4.01	8.24	17.3	4.17	13.63	25.0
t	n_v	0.491	0.982	1.964	4%	12%	20%
5°		207	628	1288	—	—	—
10		324	639	1312	161?	943	1667
15		325	653	1366	—	—	—
20		333	669	1390	350	991	1977
30		357	706	1552	378	1016	1980
40		386	762	1564	349	1026	2147
	ΔK	324	633	1300	350	943	1666
	$\frac{\Delta K}{m}$	81	77	75	84	69	67

$(NH_4)_2SO_4$ 132

		Lerche				De Lannoy			
	m	3.34	6.78	14.0	30.2	4.17	13.63	25	100
t	n_v	0.25	0.50	1.00	2.00	4%	12%	20%	50%
10°		243	448	759	1158	308	740	983	1291
15		250	455	755	—	—	—	—	—
20		234	440	766	1163	252	710	976	1125
30		247	435	732	—	267	674	928	933
40		—	—	—	—	268	660	886	777
50		—	—	—	—	243	602	792	562
	ΔK_m	243	444	753	1160	ΔK 308	740	983	1291
	$\frac{\Delta K_m}{m}$	73	65	54	38	74	54	39	13

NH_3 17

Hasselbladt

	m	0.170	0.86	1.74	9.44
t	n_v	0.10	0.50	1.00	5.00
10°		23	72	152	961
15		15	72	159	1040
20		18	79	150	1071
30		17	78	141	1190
	ΔK_m	18	75	150	960
	$\frac{\Delta K_m}{m}$	106	87	86	102

LiCl 42.4

Kremers

t	m	4.4	9.0	13.5	19.8	24
0°		215	430	475	548	587
	$\frac{\Delta K}{m}$	49	48	35	28	25

$LiNO_3$ 69

Forch

	m	4.43	8.94	18.5
t	n_v	0.63	1.26	2.52
5°		308	732	1605
10		378	725	1525
15		378	740	1598
20		382	765	1673
30		398	787	1778
40		424	841	1857
	ΔK_m	377	732	1576
	$\frac{\Delta K_m}{m}$	85	82	85

Li_2SO_4 110.1

Forch

	m	2.70	5.45	11.3
t	$\frac{1}{2}n_v$	0.487	0.974	1.948
5°		204	333	670
10		216	399	645
15		214	383	632
20		212	372	610
30		206	357	571
40		207	345	530
	ΔK	209	372	640
	$\frac{\Delta K}{m}$	77	68	57

H_3PO_4 98

Forch

	m	5.02	10.3	22.2
t	n_v	0.50	1.00	2.00
5°		207	333	777
10		224	412	777
15		220	417	793
20		230	424	825
30		244	446	863
40		267	477	914
	ΔK	220	396	782
	$\frac{\Delta K}{m}$	43.8	38.5	35.3

KH_2PO_4 136

Forch

	m	7.0	14.2
t	n_v	0.498	0.996
5°		318	693
10		391	681
15		389	683
20		390	691
30		399	697
40		414	718
	ΔK	392	697
	$\frac{\Delta K}{m}$	56	49

K_2HPO_4 174

Forch

	m	8.90	18.2	38.0
t	n_v	0.50	1.00	2.00
5°		616	992	1844
10		625	1085	1782
15		628	1200	1905
20		625	1190	1950
30		639	1167	1893
40		664	1093	1858
	ΔK	623	1060	1813
	$\frac{\Delta K}{m}$	70	58	48

K_3PO_4 212

Forch

	m	10.8	21.9
t	n_v	0.50	1.00
5°		862	1758
10		881	1686
15		890	1734
20		905	1832
30		926	1850
	ΔK	878	1726
	$\frac{\Delta K}{m}$	81	79

$BaCl_2$ 208.3

		Kremers					Lerche	
t	m	11.7	24.2	35.3	t	m 5.23	10.60	21.77
0°		562	1200	—	10°	289	550	995
10		608	1266	1817	15	281	564	1023
30		530	1120	1630	20	282	566	1058
40		485	1090	1780	30	296	587	1089
	ΔK	566	1233	1817		ΔK 287	567	995
	$\frac{\Delta K}{m}$	48	51	52		$\frac{\Delta K}{m}$ 55	53	46

$CaCl_2$ 110.9

Gerlach

t	m 11.11	25.00
10°	600	1032
20	630	1120
30	624	1160
ΔK_m	618	1104
$\frac{\Delta K_m}{m}$	56	44

$MgCl_2$ 95.3

Gerlach

t	m 11.11	25.00	42.85
10°	500	932	1066
20	500	903	1070
30	464	785	975
ΔK	500	932	1066
$\frac{\Delta K}{m}$	45	87	24

$MgSO_4$ 120.4

Lerche

t	m 2.95	6.03	12.09	24.32
10°	243	423	723	973
15	235	419	715	983
20	233	410	710	979
30	234	407	702	992
ΔK	236	420	716	977
$\frac{\Delta K}{m}$	80	70	59	40

de Lannoy

t	m 1.88	5.10	10.65	16.81
10°	143	392	626	910
20	149	322	577	845
30	168	328	566	806
40	171	332	561	764
50	164	308	508	694
ΔK	146	360	601	910
$\frac{\Delta K}{m}$	77	71	56	54

Labbé

t	m 1.20	3.00	6.00	12.14	18.29	25.15
	n_v 0.10	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00
10°	95	214	390	716	902	976
15	86	201	383	724	900	980
20	93	205	377	722	894	981
30	84	206	379	700	864	919
ΔK	89	207	382	715	901	978
$\frac{\Delta K}{m}$	74	69	64	59	49	39

$Sr(NO_3)_2$ 211.6

de Lannoy

t	m 4.17	11.11	17.65	33.33
10°	304	604	1335	2483
20	290	591	1408	2685
30	318	623	1600	—
40	352	695	1598	—
ΔK	302	597	1335	2483
$\frac{\Delta K}{m}$	72	54?	75	74

$Pb(NO_3)_2$ 330.9

de Lannoy

t	m 4.17	11.11	17.65	33.33
10°	179	476	604	1098
20	181	447	620	1192
30	202	—	659	1260
40	229	500	727	1250
ΔK	180	461	612	1098
$\frac{\Delta K}{m}$	43	41	35	33

$ZnCl_2$ 136.2

Forch

	m	3.47	6.91	13.85
t	n_v	0.253	0.506	1.012
5°		201	412	1336
10		216	495	1384
15		215	521	1511
20		223	549	1667
30		238	622	1958
40		269	738	2392
	ΔK_m	212	494	1360
	$\frac{\Delta K_m}{m}$	89	71	98

$ZnSO_4$ 161.4

		Labbé						de Lannoy	
	m	1.62	4.06	7.96	16.23	22.93	30.82	2.30	5.80
t	n_v	0.100	0.251	0.502	1.003	1.504	2.007		
10°		110	250	—	960	1090	1461	136	320
15		108	249	524	940	—	—	—	—
20		116	255	532	987	1145	1508	115	356
30		127	265	569	1022	1140	1575	132	337
	ΔK	111	251	528	962	1118	1484	128	338
	$\frac{\Delta K}{m}$	68	62	66	61	49	48	56	58

Forch

	m	4.04	7.93	15.72
t	n_v	0.25	0.50	0.968
5°		220	373	809
10		244	448	801
15		241	448	801
20		246	448	817
30		255	458	813
40		271	472	845
	ΔK	241	448	807
	$\frac{\Delta K}{m}$	60	56	51

$CuSO_4$ 159.6

Forch

	m	4.1	8.2
t	n_v	0.258	0.517
5°		232	423
10		264	493
15		264	499
20		271	503
30		287	529
40		312	576
	ΔK	258	475
	$\frac{\Delta K}{m}$	63	58

$AgNO_3$ 169.9

Schulze

	m	0.17	1.70
t	n_v	0.01	0.1
5°		21	71
10		21	89
15		17	86
20		12	90
30		11	92
	ΔK	21	85
	$\frac{\Delta K}{m}$	123	50

K_3FeCy_6 329.3

de Lannoy

t	m	4.17	8.69	13.63	25.00
10°		256	460	656	970
20		240	432	657	1011
30		226	431	670	972
40		233	428	679	957
	ΔK_m	240	438	665	977
	$\frac{\Delta K_m}{m}$	58	50	49	39

K_4FeCy_6 368.4

Hasselbladt

t	m	3.79	7.59
10°		137	431
15		136	435
20		140	434
30		145	448
	ΔK_m	139	437
	$\frac{\Delta K_m}{m}$	37	58

WO_3 232

t	m	15.56	31.55
10°		208	458
15		204	462
20		220	483
30		229	475
	ΔK	206	460
	$\frac{\Delta K}{m}$	13	15

Rohrzucker 342

Marignac

	m	4.75	9.50	19.00	38.00	76.00
t		400 aq	200 aq	100 aq	50 aq	25 aq
10°		110	215	404	700	1154
15		106	226	415	700	1240
20		107	213	410	712	1224
30		97	219	404	720	1250
	ΔK	105	218	408	700	1217
	$\frac{\Delta K}{m}$	22	23	22	23	16

Koinzidenzdrucke der Lösungen organischer Stoffe in Wasser nach den von Labbé gemessenen Wärmeausdehnungen.

		Methylalkohol 32			Äthylalkohol 46		
	m	1.63	3.33	6.85	2.56	4.11	10.03
t	n_v	0.50	1.00	2.00	0.54	0.85	1.95
10°		− 4	24	141	− 28	4	193
15		− 2	34	180	− 24	14	211
20		− 17	35	200	− 24	19	228
30		—	53	237	− 21	38	297
	ΔK	− 4	+ 24	+ 141	− 28	4	193
	$\frac{\Delta K}{m}$	− 2	+ 7	+ 21	− 11	+ 1	19

		Propylalkohol norm. 60			Isopropylalkohol 60		
	m	3.1	6.4	13.9	3.20	6.44	13.93
t	n_v	0.50	1.00	2.00	0.53	1.44	2.11
10°		33	127	660	4	70	428
15		50	142	734	9	74	469
20		53	170	826	19	103	526
30		72	221	1028	34	142	662
	ΔK	33	127	660	4	70	428
	$\frac{\Delta K}{m}$	11	20	48	1	11	31

		Ameisensäure 46			Essigsäure 60		
t	m	2.16	4.63	10.26	3.05	6.33	13.44
10°		198	541	898	179	393	878
15		203	585	935	201	413	926
20		226	627	1011	216	442	1000
30		250	700	1122	252	517	1128
	ΔK	198	541	898	179	393	878
	$\frac{\Delta K}{m}$	92	111	87	59	62	65

		Buttersäure norm. 88			Methylacetat 74		
t	m	5.85	10.44	21.15	3.58	6.60	7.88
10°		321	509	1654	141	278	451
15		354	671	—	156	288	481
20		366	734	2408	118	315	513
30		417	847	2200	210	263	600
	ΔK	321	509	1654	141	278	451
	$\frac{\Delta K}{m}$	55	49	78	39	42	57

		Chloralhydrat 165			Urethan 89		
	m	8.7	18.2	39.2	4.64	9.66	21.23
t	n_v	0.5	1.00	2.00			
10°		176	364	1336	46	460	1432
15		170	404	—	112	541	—
20		188	402	1732	141	587	1772
30		214	524	2024	214	658	2051
	ΔK	176	364	1336	112	460	1432
	$\frac{\Delta K}{m}$	20	20	34	24	48	67

		Carbamid 60			Glyzerin 92		
t	m	4.59	6.44	14.84	4.80	9.91	21.5
10°		263	382	—	129	295	592
15		262	394	—	133	287	614
20		273	411	900	140	306	631
30		293	444	965	145	338	592
	ΔK	262	388	900	130	295	592
	$\frac{\Delta K}{m}$	57	60	61	27	30	28

		Pyrogallol 126			Traubenzucker 180	
t	m	6.42	14.21	29.30	20.3	41.1
10°		234	—	1040	516	1012
15		240	527	1121	523	1070
20		255	551	1157	535	1036
30		288	617	1273	558	1154
	ΔK	234	527	1040	516	1012
	$\frac{\Delta K}{m}$	35	37	35	25	25

		Malonsäure 104			Äpfelsäure 134		
t	m	5.35	11.11	24.01	8.15	17.05	38.5
10°		250	662	1575	436	851	1990
15		350	714	—	462	911	—
20		365	751	1991	457	959	2548
30		406	800	2131	493	1059	2816
	ΔK	250	662	1575	436	851	1990
	$\frac{\Delta K}{m}$	47	60	66	53	50	52

		Weinsäure r. 150			Citronensäure 192		
t	m	7.7	16.3	35.5	13.74	23.15	47.37
10°		406	848	1976	683	1164	2780
15		413	863	—	719	—	—
20		440	916	2354	619	1336	3200
30		472	986	2860	815	1446	4000
	ΔK	406	848	1976	683	1164	2780
	$\frac{\Delta K}{m}$	53	52	56	50	50	59

c) Die Abhängigkeit der ΔK-Werte von der Konzentration, der Temperatur und der Natur des gelösten Stoffes.

Übersieht man die vorstehenden Tabellen, so scheint sich betreffs der Abhängigkeit der ΔK-Werte von der Konzentration eine einfache Regel zu bestätigen.

Bei den Lösungen, welche den elektrischen Strom gut leiten, nimmt ΔK mit steigender Konzentration von $n = 0.2$ bis etwa 5 langsamer zu, als der Proportionalität entspricht, und bei den schlecht leitenden Lösungen findet man entweder Proportionalität, wenn im Molekül mehrere Hydroxylgruppen vorhanden sind, oder die umgekehrte Abweichung von der Proportionalität.

Sucht man nach Ausnahmen von jener Regel, so wird man erstens einige Fälle bemerken, in denen bei stark dissoziierten Elektrolyten die Abnahme der Quotienten $\frac{\Delta K}{m}$ mit steigender Temperatur der Fehler von ΔK wegen, wie beim $NaNO_3$, $BaCl_2$ und $LiNO_3$, nicht deutlich zutage tritt, ferner findet man, daß bei den Lösungen von H_2SO_4, HCl, HNO_3, $ZnCl_2$ und $Sr(NO_3)_2$ die $\frac{\Delta K}{m}$ Werte, nachdem dieselben mit steigender Konzentration zuerst abnehmen, von etwa $n = 1$ an langsam zunehmen und schließlich sieht man, daß beim K_4FeCy_6 die Werte $\frac{\Delta K}{m}$ schon bei geringen Werten der Konzentration mit derselben zunehmen.

Würde man die Abhängigkeit des inneren Druckes für die Mischungen zweier Stoffe von der Konzentration im ganzen Ge-

biet der Konzentration übersehen können, so würde man es wohl mit einer ziemlich komplizierten Abhängigkeit zu tun haben; es wäre möglich, daß auf einer solchen Kurve ein Maximum auftritt, doch lassen sich hierfür aus der Wärmeausdehnung der Lösungen keine Beispiele anführen, da wir nur relativ kleine Strecken der betreffenden Kurven übersehen.

Die bei den gut leitenden Lösungen fast ausnahmslos auftretende Abnahme von ΔK mit wachsender Konzentration, könnte wohl auf die Vermehrung der Anzahl von Molekülen durch elektrolytische Dissoziation bei steigender Verdünnung zurückgeführt werden. Es müßten dann die ΔK-Werte für binäre Elektrolyte sich durch einen Ausdruck von der Form

$$\Delta K = [2Ax + K(1 - x)]\, n_v,$$

wo n_v die Anzahl der Grammoleküle im Liter Lösung, x den Dissoziationsgrad, A und B Konstanten bedeuten, darstellen lassen. Doch kann man in diesem Punkte auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials nicht zu einem sicheren Resultat gelangen. Vor allem sind hierzu die Fehler der ΔK-Werte doch noch zu groß, und das Konzentrationsgebiet, innerhalb dessen die ΔK-Werte bekannt sind, zu gering. Eine sichere Entscheidung dieser Frage könnte wohl nur nach Ermittelung der Grenzwerte für unendliche Verdünnung aus der Temperaturverschiebung des Volumenminimums durch die Methode von Depretz und de Coppet erbracht werden.

Über die Abhängigkeit der Koinzidenzdrucke von der Temperatur ergibt sich, daß der Koinzidenzdruck mit steigender Temperatur gewöhnlich wächst, seltener von der Temperatur unabhängig ist und noch seltener mit steigender Temperatur abnimmt.

Da die Änderung von ΔK mit der Temperatur derjenigen des Koinzidenzdruckes entgegengesetzt ist, so nimmt die Molekularanziehung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel in etwa 40 Fällen mit steigender Temperatur ab, bei 10 Salzen: KCl, HCl, Na_2SO_4, K_2SO_4, Li_2SO_4, KH_2PO_4, K_2HPO_4, K_3PO_4, K_4FeCy_6 und K_3FeCy_6 ändert sie sich zwischen 0^0 und

40° nicht und in nur 4 Fällen: NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, LiCl und $MgCl_2$ nimmt sie mit der Temperatur zu.

Der Zusammenhang der ΔK-Werte mit der Natur des gelösten Stoffes wird für Elektrolyte durch eine bei den Eigenschaften dieser Stoffe häufig wiederkehrende Regel, deren Gültigkeit sich nicht nur auf verdünnte Lösungen, sondern auch auf die Eigenschaft der Salze im Kristallzustande erstreckt, wiedergegeben. Die ΔK-Werte setzen sich aus je zwei Konstanten der Komponenten des Elektrolyten zusammen. Bekanntlich hat man zur Prüfung, ob diese Regel erfüllt ist, die Werte der betreffenden Eigenschaft in das Koppsche Schema zu ordnen und dann zu untersuchen, ob die Differenzen jener Werte in den Horizontal- und Vertikalreihen konstant sind. In der folgenden Tabelle sind die ΔK-Werte für Lösungen, welche auf 1000 g Wasser je 1 g Äquivalent des gelösten Stoffes enthalten, also die Werte $\frac{\Delta K}{10\,m} \times$ Äquivalentgewicht, verzeichnet.

Der Wert für $^1/_2\,H_2SO_4$ ist erheblich größer und der von LiCl kleiner, als der Additivität der ΔK-Werte entspricht; die übrigen Unterschiede der Differenzen der Horizontal- und Vertikalreihen könnten durch Fehler der ΔK-Werte im Betrage bis zu 5% bedingt sein.

Tabelle 1.

ΔK-Werte in Atmosphären;
abgeleitet aus der Wärmeausdehnung der 1 g-Äquivalent auf 1000 g Wasser enthaltenden Lösungen.

	NO_3		$\frac{1}{2}\,SO_4$		Cl
Na	884	210	674	73	601
	144		74		172
K	740	140	600	171	429
	124		174		115
NH_4	616	190	426	112	314
	− 52		− 182		+ 14
H	668	60	608	308	300
	88		234		141
Li	580	206	374	215	159

Zur weiteren Prüfung der Abhängigkeit der ΔK-Werte von der Natur des gelösten Elektrolyten sind noch die de Coppetschen Bestimmungen der Temperaturerniedrigung des Volumenminimums, Δt_m, heranzuziehen. De Coppet[1] bestimmte nach der von ihm verbesserten Methode von Depretz diese Erniedrigungen für verdünnte Lösungen von $n = 0.1$ bis 0.2 bis auf $\pm 0.01^0$. Multipliziert man die Werte Δt_m mit 46.1 (Kap. I. 2b), so erhält man die ΔK-Werte in Atmosphären. In den beiden folgenden Tabellen sind die Erniedrigungen Δt_m pro Grammolekül in 1000g Wasser zusammengestellt.

Tabelle 2.

	J		Br		Cl
Na	17.0	2.5	14.5	1.2	13.2
	1.4		1.3		1.5
Rb	15.6	2.4	13.2	1.5	11.7
	0.2		0.4		0.1
K	15.4	2.6	12.8	1.2	11.6
	4.3		4.1		4.4
NH_4	11.1	2.4	8.7	1.5	7.2
	2.8		1.7		1.2
Li	8.3	1.3	7.0	1.0	6.0

Tabelle 3.

	J_2		Br_2		Cl_2
Ba	29.4?	3.1	26.3	2.3	24.0
	2.8		5.4		5.7
Ca	26.6	5.7	20.9	2.6	18.3

Der Wert für BaJ_2 ist um 2 bis 3 Einheiten zu klein, auch bei den Lithiumsalzen findet man Abweichungen, auf die noch zurückzukommen ist. Sonst ist die Additivität der Δt_m-Werte und somit auch die der ΔK-Werte durch diese Messungen bis auf den Fehler von $\pm 0.01^0$, entsprechend ± 0.4 Atmosphären, erwiesen.

Die Konstanten für die Salzkomponenten können nur unter Einführung einer neuen Annahme berechnet werden, jedenfalls müssen dieselben für die einzelnen Salzkomponenten im allgemeinen recht verschieden sein.

[1] de Coppet, *Compt. rend.* 132, p. 1218.

Zu demselben Resultate gelangt man noch auf einem anderen Wege. Die Kompressibilität pro Volumeneinheit einer Lösung, wird durch die Gleichung:

$$\left(\frac{d_p\, v'}{dp}\right)_{\Delta K+p} = \frac{A}{B+\Delta K+p}$$

wiedergegeben.

Werden die Kompressibilitäten verschiedener Lösungen bei derselben Temperatur für das gleiche Druckintervall $p = 1$ bis $p = p_1$ gemessen, so wird, wenn die ΔK-Werte der Lösungen sich in das Koppsche Schema einordnen lassen, dasselbe auch für die Krompressibilitäten gelten. Röntgen und Schneider[1] haben die scheinbaren, auf die Kompressibilität des Wassers bezogenen Kompressibilitäten der Lösungen angegeben. Aus diesen berechnen sich mit der Formel (9) Kap. III. die wahren Kompressibilitäten der Lösungen $\gamma_3 . 10^7$ und schließlich mit der Formel (10) Kap. III die ΔK-Werte. Die so berechneten ΔK-Werte differieren von den aus den Wärmeausdehnungen berechneten ΔK-Werten nicht unerheblich. Die Ursache dieser Differenzen ist wohl in konstanten Fehlern der scheinbaren relativen Kompressibilität zu suchen.

Doch ergibt sich, da die scheinbaren relativen Kompressibilitäten sich in das Koppsche Schema einordnen, daß auch die aus ihnen abgeleiteten ΔK-Werte die Merkmale additiv zusammengesetzter Größen besitzen. Die Reihenfolge der aus den Kompressibilitäten berechneten ΔK ist dieselbe, wie die der aus den Wärmeausdehnungen abgeleiteten ΔK-Werte. Auch hier ist der ΔK-Wert des Natronsalzes größer als der des Kalisalzes und dieser ist größer als der der Amoniumsalze, der wiederum den der Säure übertrifft. Nur die Stellung der Lithiumsalze in der Reihenfolge ist geändert. Wegen der abnormen Wärmeausdehnung der Lithiumsalze sind die aus den Kompressibilitäten abgeleiteten ΔK-Werte richtiger, als die aus der Wärmeausdehnung ermittelten.

---

[1] *Wied. Ann.* **29** (1886), 105.

Tabelle 4.

ΔK-Werte aus den Kompressibilitäten der Lösungen mit 0.7 Grammolekül im Liter

	H		NH_4		Li		K		Na
J	—	—	280	40	320	30	350	30	380
NO_3	200	8	280	70	350	10	360	25	385
Br	200	90	290	60	350	10	360	25	385
Cl	220	80	300	70	370	30	400	10	410
OH	—	—	—	—	480	50	530	10	540
SO_4	230	—	650	170	820	40	860	0	860
CO_3	—	—	—	—	—	—	910	0	910

Mit der Additivität der ΔK-Werte hängt die Additivität mancher anderer Eigenschaften der Salzlösungen zusammen. Wenn die betreffende Eigenschaft: das Lichtbrechungsvermögen, das Volumen usw., sowohl dem Lösungsmittel, als auch dem gelösten Stoff eigentümlich ist, also jede der Lösungskomponenten einen gewissen Betrag zur Eigenschaft der Lösung beiträgt, kann der Betrag der Eigenschaft des gelösten Stoffes nur dann ermittelt werden, wenn man den Druckeinfluß, der durch den ΔK-Wert der Lösung auf die Eigenschaft des Lösungsmittels hervorgebracht wird, berücksichtigt. Die bisher in der physikalischen Chemie vorhandenen Angaben über die Eigenschaften des gelösten Stoffes sind durchweg noch mit einem Gliede behaftet, welches nicht dem gelösten Stoffe sondern dem Lösungsmittel zukommt. Bei der Untersuchung der Eigenschaften des gelösten Stoffes auf ihre Additivität hin, müßte man den Anteil des gelösten Stoffes an der betreffenden Eigenschaft vom Anteil des Lösungsmittels, der durch Änderung des inneren Drucks hervorgerufen wird, trennen, nur dann wäre es möglich die betreffende Eigenschaft des gelösten Stoffes auf ihre Additivität hin zu prüfen.

Aus den Tabellen 2 und 3 ergab sich, daß die ΔK-Werte auch für verdünnte Lösungen $n = 0.1$ aus zwei, den Salzkomponenten eigentümlichen Konstanten, deren Werte mit der Natur der Salzkomponenten sich erheblich ändern müssen, zusammengesetzt sind, und zwar gilt diese Regel für Lösungen, in denen die elektrolytische Dissoziation bis auf 85 bis 90% vorgeschritten

ist. Die Wirkung der Ionen auf den inneren Druck in der Lösung ist also sicher nicht unabhängig von der Natur der Ionen, sie müßte es aber sein, wenn ihre Wirkung als Elektrostriktion[1] angesprochen werden dürfte.

Wären die Ionen von einander weit entfernt, so müßten die von ihnen ausgehenden Kraftlinien den großen Raum zwischen den Ionen erfüllen und eine Elektrostriktion wäre die notwendige Folge, wenn aber die Ionen einander sehr nahe sind, so könnte auch der Fall eintreten, daß die Kraftlinien von Ion zu Ion ein so geringes elektrostatisches Feld einnehmen, daß die Wirkung aller Ionenfelder auf das Lösungsmittel verschwindet.

Die Frage, ob die Ionen eine Elektrostriktion hervorrufen oder nicht, könnte theoretisch nur bei Kenntnis des mittleren Ionenabstandes beantwortet werden. Da aber dieser Abstand nicht bestimmt worden ist, so kann die Frage nur durch einen Vergleich der ΔK-Werte der Nichtelektrolyte mit denen der Elektrolyte entschieden werden.

Wie aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial sich ergibt, kann man bezüglich der Wirkung von starken Elektrolyten und Nichtelektrolyten keinen Unterschied in ihrer Wirkung auf den inneren Druck im Lösungsmittel konstatieren. Die Durchführung des diesbezüglichen Vergleiches möge Tabelle 5 erleichtern, in der für einige Kohlenstoffverbindungen und Salze die Werte: $\frac{\Delta K}{m} \times \frac{M}{10}$, für Lösungen, welche 1 Grammolekül des gelösten Stoffes in 1000 g Wasser enthalten, nebst den Molekulargewichten M verzeichnet sind.

Tabelle 5.

	M	$\frac{M}{10} \times \frac{\Delta K}{m}$		M	$\frac{M}{10} \times \frac{\Delta K}{m}$
Methylalkohol	32	224	NaCl	58.4	601
Äthylalkohol	46	46	$NaNO_3$	85	884
Propylalkohol	60	120	$^1/_2 Na_2SO_4$	71	674
Isopropylalkohol	66	66	NaOH	42	670
Ameisensäure	46	510	KCl	74.5	429

[1] Drude u. Nernst, *Zeitschr. phys. Chem.* **15** (1894), 79.

	M	$\frac{M}{10} \times \frac{\Delta K}{m}$		M	$\frac{M}{10} \times \frac{\Delta K}{m}$
Essigsäure	60	372	KNO_3	101	740
Buttersäure norm.	88	431	$^1/_2K_2SO_4$	87	600
Äthylacetat	74	422	KOH	56	672
Chloralhydrat	165	330	NH_4Cl	53.4	314
Urethan	89	428	NH_4NO_3	80	616
Carbamid	60	360	NH_3	17	146
Glyzerin	92	276	HCl	36.4	300
Pyrogallol	126	466	HNO_3	63	668
Traubenzucker	180	450	$^1/_2H_2SO_4$	49	608
Oxalsäure	90	558	H_3PO_4	98	377
Malonsäure	104	624	KH_2PO_4	136	666
Äpfelsäure	134	697	K_2HPO_4	174	1009
Weinsäure	150	780	K_3PO_4	212	1675
Zitronensäure	192	960	$BaCl_2$	208	980
Rohrzucker	342	786	$CaCl_2$	111	622

Vergleicht man zwei Stoffe ähnlicher Zusammensetzung: die starke Oxalsäure und die schwache Malonsäure, so findet man, daß das ΔK der Oxalsäure sogar kleiner ist, als das der Malonsäure. Das Mittel aus den ΔK-Werten der Kohlenstoffverbindungen in Tabelle 5 beträgt 440 Atmosphären, während das Mittel aus den ΔK-Werten der Salze in Tabelle 1 531 Atmosphären beträgt. Nicht selten findet man Nichtleiter und wenig dissoziierte Elektrolyte, deren ΔK-Werte den eines gut leitenden Salzes übertreffen. Die Ursache der Vermehrung des inneren Druckes in der Lösung kann also nicht auf eine Wirkung elektrisch geladener Moleküle zurückgeführt werden, sondern sowohl Ionen als auch ungeladene Moleküle üben auf ihr Lösungsmittel spezifische Kräfte aus, es handelt sich hier um chemische Affinitäten, die auch zwischen Molekülen gleicher Zusammensetzung wirken.

VIII. Die Wärmeausdehnung der Lösungen in Äthylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Aceton.

Mit Hirschberg[1] und Kaplan[2] untersuchte ich 1894 die Wärmeausdehnung von Lösungen anderer Lösungsmittel als Wasser. Wenn durch Auflösen eines fremden Stoffes der innere Druck im Lösungsmittel wächst, so muß die Wärmeausdehnung der Lösungen in Wasser mit der Konzentration wachsen, während sie bei allen anderen Lösungsmitteln mit der Konzentration abnehmen muß (Kap. I, 4).

Da die Abhängigkeit des Volumens einer Reihe von Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen von Amagat bestimmt ist, so war es nur erforderlich, die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur für einige Lösungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser zu bestimmen, um die Frage, ob auch diese Lösungen betreffs ihrer Wärmeausdehnungen sich so verhalten, wie das einem von der Temperatur unabhängigen, äußeren Druck unterworfene Lösungsmittel. Sollte diese Gesetzmäßigkeit in der Tat vorliegen, so wäre es offenbar zulässig, die in Kap. III entwickelten Formeln für die Abhängigkeit des Volumens vom äußeren Druck auch auf die Lösungen anderer Lösungsmittel als Wasser anzuwenden. Allerdings ist eine Prüfung in dieser Richtung zurzeit nicht möglich, da Messungen über die Kompressibilität solcher Lösungen nicht vorliegen. Doch wäre wohl gerade bei diesen Lösungen die Prüfung durch den Umstand, daß ihre Kompressibilitäten und deren Abhängigkeit von Druck erheblich größer als beim Wasser sind, erleichtert. Der Vergleich der Volumen der Lösungen beim Druck $p=1$ mit denen des Lösungsmittels unter verschiedenen Drucken wurde wie beim Wasser und seinen Lösungen durchgeführt. Für jedes Lösungsmittel findet man eine Tabelle der auf das Volumen bei 0^0 reduzierten Volumen bei verschiedenen Drucken, nebst der Differenz δ, welche die Änderungen der

[1] Hirschberg u. Tammann, *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 543.
[2] Kaplan, Nicht veröffentlichte Kandidatenschrift. Dorpat 1894.

relativen Volumen pro Atmosphäre angeben. Durch Angabe der δ-Werte wird die Ermittelung der Koinzidenzdrucke der Isobare des Lösungsmittels mit der Isobare der Lösung erleichtert. Diese Koinzidenzdrucke p sind in den folgenden Tabellen verzeichnet. Ihr Mittelwert p_m müßte um 1 vermindert gleich sein dem ΔK-Wert der Lösung. m bezeichnet die Anzahl Gramme des gelösten Stoffes in 100 g des Lösungsmittels.

a) Lösungen in Äthylalkohol.

Die folgende Tabelle enthält für die Drucke von 1—500 Atmosphären die spezifischen Volumen des Alkohols, bezogen auf das Volumen des Alkohols bei 0° unter dem entsprechenden Druck. Diese Tabelle wurde in folgender Weise erhalten. Die Volumen der Tabelle Nr. 43 von Amagat[1] wurden auf das Volumen des Alkohols bei 0° bezogen, mittels der 3 Volumen bei 0°, 20° und 40° wurde das Isobarendiagramm konstruiert und aus diesem wurden für die Temperaturen 10.00°, 20.00° und 30.00° die tabellierten Volumen entnommen. Die Volumen beim Druck $p = 1$ ergeben sich aus unseren Messungen.

Reduzierte Isobaren des Alkohols.

Druck	$t = 10.00°$	δ	20.00°	δ	30.00°	δ
1	1.01068		1.02166		1.03305	
		0.76		1.94		2.76
50	1.01030		1.02069		1.03167	
		0.74		1.22		2.06
100	1.00998		1.02008		1.03062	
		0.47		1.05		1.62
200	1.00951		1.01903		1.02900	
		0.43		0.84		1.31
300	1.00908		1.01816		1.02769	
		0.37		0.70		1.12
400	1.00871		1.01746		1 02657	
		0.22		0.51		0.92
500	1.00849		1.01695		1.02565	

Koinzidenzdrucke alkoholischer Lösungen.

m	10°	20°	30°	p_m	$\frac{\Delta K}{m}$	m	10°	20°	30°	p_m	$\frac{\Delta K}{m}$
Chlorcalcium						Salizylsäure					
1.28	22	18	21	20	14.1	5.90	38	23	28	30	4.9
8.63	99	90	99	96	11.0	15.90	90	66	74	77	4.8
25.11	397	364	355	372	15.6	33.30	138	164	144	149	4.5
					13.5						4.8

[1] *Ann. Chim. et Phys.* [6] **29** (1893), 518.

m	10^0	20^0	30^0	p_m	$\frac{\Delta K}{m}$
Jodnatrium					
10.31	89	85	90	88	6.6
15.65	120	117	134	124	7.9
26.68	172	171	186	176	8.5
					7.7
Kaliumacetat					
4.61	33	17	29	26	5.4
8.03	61	45	42	49	6.0
11.26	117	66	83	89	7.8
					6.4
Quecksilberchlorid					
12.00	0	11	17	9	0.7
25.09	8	28	33	23	0.8
35.70	36	39	42	39	1.0
					0.9
Jodkalium					
1.32	35	25	37	32	24
Bromammonium					
2.57	59	45	51	52	20
Ammoniumnitrat					
2.59	70	59	74	68	26
Eisenchlorid					
4.78	50	29	33	37	7.5
Jod					
2.03	32	27	38	32	14
Weinsäure					
12.78	90	79	83	84	6.5
25.07	159	164	145	156	6.2
					6.4

m	10^0	20^0	30^0	p_m	$\frac{\Delta K}{m}$
Äthylbenzoat					
19.83	52	36	37	42	2.1
39.66	38	24	38	33	0.8
Borneol					
17.12	53	34	31	39	2.3
32.38	63	50	68	60	1.8
					2.0
Acetanilid					
6.49	42	32	42	39	5.9
10.82	65	56	66	62	5.6
					5.8
Chlorlithium					
1.14	63	43	43	49	42
2.26	104	80	85	89	40
4.24	198	174	165	179	42
7.57	384	278	292	320	42
13.47	536	465	460	487	36
					40
Bromlithium					
1.15	30	24	25	26	21
2.37	62	58	56	59	24
4.45	96	80	84	87	20
8.28	193	163	170	175	21
9.55	246	209	204	220	23
13.12	310	293	283	296	23
					22
Jodlithium					
1.08	25	17	17	19	17
2.11	30	27	30	29	14
4.17	98	60	60	73	17
8.26	120	98	97	105	13
12.67	180	153	158	164	13
25.50	340	327	340	336	14
					15

Untersucht man die Abweichungen der Koinzidenzdrucke vom Mittelwert (p_m), so findet man, daß dieselben ganz unregelmäßig verteilt sind; bei den 28 untersuchten Lösungen, mit Ausnahme der Lösungen der Lithiumsalze, wachsen in 6 Fällen die ΔK-Werte mit der Temperatur, in 10 Fällen nehmen dieselben ab, und in 12 Fällen findet unregelmäßige Zu- und Abnahme statt.

Die höchsten Abweichungen vom Mittelwerte finden sich beim Kaliumacetat, 28 Atmosphären, und Calciumchlorid, 25 Atmosphären, die nächstgrößten Abweichungen übersteigen nicht 15 Atmosphären. Als Mittelwert aller Abweichungen ergiebt sich ± 7 Atmosphären. Dieser Fehler wird durch einen Fehler von nur $^1/_{40}{}^0$ bei der Temperaturmessung sowohl unserer als auch der Bestimmungen von Amagat bedingt. Bei den Lösungen der Lithiumsalze, deren Volumen mit anderen Dilatometern bestimmt wurden, ergaben sich aus dem Volumen bei 10° durchweg größere Koinzidenzdrucke als aus den Volumen bei 20° und 30°, deren Koinzidenzdrucke sich wenig von einander unterscheiden.

b) Lösungen in Äthyläther.

Die auf das Volumen bei $t = 0^0$ reduzierten Volumen des Äthers sind nach der Tabelle No. 42 von Amagat[1] berechnet.

Reduzierte Isobaren des Äthers.

Druck in Atm.	$t = 10.00^0$	δ	$t = 20.00^0$	δ	$t = 30.00^0$	δ
1	1.01540	1.18	1.03170	2.96	1.04890	4.52
50	1.01481	1.42	1.03022	2.64	1.04664	4.86
100	1.01410	1.06	1.02890	2.50	1.04421	3.92
150	1.01357	1.28	1.02765	2.54	1.04225	3.62
200	1.01293	0.79	1.02638	1.68	1.04044	2.98
300	1.01214	0.61	1.02470	1.64	1.03746	2.04
400	1.01153	0.64	1.02306	1.17	1.03542	2.22
500	1.01089		1.02189		1.03320	

Mit Hilfe dieser Tabelle wurden für die untersuchten Lösungen die folgenden Koinzidenzdrucke bestimmt.

Koinzidenzdrucke ätherischer Lösungen.

	m	10.00°	20.00°	30.00°	p_m	$\frac{\Delta K}{m}$
Benzoësäure	10.14	88	73	74	78	7.7
	20.28	167	138	147	151	7.4
Salizylsäure	33.19	246	236	228	237	7.1
Naphtalin	15.54	115	114	110	113	7.3
	28.80	161	163	159	161	5.6
Sublimat	5.76	20	15	13	16	2.8

[1] *Ann. Chim. et Phys.* [6] **29** (1893), 517.

Auch bei ätherischen Lösungen koinzidieren die Isobaren unter dem Druck einer Atmosphäre in befriedigender Weise mit den Isobaren höheren Drucks des reinen Äthers.

c) Lösungen in Schwefelkohlenstoff.

Die von Amagat für Schwefelkohlenstoff angegebenen Volumen, Tabelle No. 36, wurden auf das Volumen bei 0° reduziert und die fehlenden reduzierten Volumen interpoliert.

Reduzierte Isobaren des Schwefelkohlenstoffs.

Druck in Atm.	$t = 10.00°$	δ	$t = 20.00°$	δ	$t = 30.00°$	δ
1	1.0115		1.0234		1.0359	
		0.11		0.16		0.22
100	1.0104		1.0218		1.0337	
		0.05		0.12		0.18
200	1.0099		1.0206		1.0319	
		0.04		0.10		0.15
300	1.0095		1.0196		1.0304	
		0.03		0.08		0.13
400	1.0090		1.0188		1.0291	
		0.02		0.07		0.10
500	1.0087		1.0181		1.0281	

Koinzidenzdrucke der Lösungen in Schwefelkohlenstoff.

	m	10.00°	20.00°	30.00°	p_m	$\frac{\Delta K}{m}$
Kampfer	6.02	18	17	31	22	3.5
	11.85	36	50	68	51	4.3
						3.9
Benzil	1.02	15	8	24	16	15
	2.95	18	22	35	25	8
	5.91	62	70	50	61	10
						11
Benzophenon	3.04	18	13	17	16	4.9
	5.85	33	40	57	43	7.2
						6.0
Naphtalin	5.02	20	25	40	28	5.4
	9.81	30	42	50	41	4.1
	19.81	68	92	112	93	4.7
	29.55	90	105	177	124	4.1
						4.6
Jod	4.90	17	17	30	21	4.1
	7.71	25	31	39	32	4.0
						4.1

Die Volumen des Schwefelkohlenstoffs sind von Amagat nur auf ± 0.0001 bestimmt worden, daher entspricht diesem Fehler ein Fehler des Koinzidenzdrucks von ± 10 bis ± 20 Atmosphären. Da die Koinzidenzdrucke innerhalb dieser Fehlergrenze mit Ausnahme der konzentrierten Naphtalinlösung schwanken, so kann eine Unabhängigkeit der Koinzidenzdrucke von der Temperatur nur innerhalb dieser Fehlergrenze erwartet werden. Da ferner die Koinzidenzdrucke kleine absolute Werte haben, so ist ihr relativer Fehler hier besonders erheblich.

d) Lösungen in Aceton.

Von Amagat sind für verschiedene Drucke die Volumen des Acetons für 0.00° und 35.05° bestimmt worden. Die auf das Volumen bei 0° reduzierten Volumen bei 35.05° sind im folgenden zusammengestellt:

Druck in Atm.	Reduziertes Volumen bei 35.05°	δ
1	1.0509	
		0.30
100	1.0479	
		0.26
200	1.0453	
		0.23
300	1.0430	
		0.20
400	1.0410	
		0.19
500	1.0391	

Koinzidenzdrucke der Lösungen in Aceton.

	m	$t = 35.05$	$\frac{\Delta K}{m}$
Kampfer	1.06	13	11.3
	3.08	27	8.4
	6.14	40	6.3
	12.05	71	5.8
Naphtalin	0.99	12	11.1
	3.01	33	10.6
	5.98	53	8.6
	11.98	88	9.0
Benzoësäure	0.99	15	14
	3.02	31	10
	6.07	65	10
	12.1	117	10

e) Abhängigkeit der ΔK-Werte von der Temperatur, der Konzentration, der Natur des gelösten Stoffes und der des Lösungsmittels.

Über die Abhängigkeit der ΔK-Werte von der Temperatur kann nur bemerkt werden, daß dieselben zwischen 0° und 30° innerhalb der Fehlergrenzen, mit denen die Abhängigkeit der Wärmeausdehnung vom Druck durch Amagat bestimmt worden ist, zum größten Teil unabhängig von der Temperatur für die Lösungen in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff sind. Für die Abhängigkeit der ΔK-Werte von der Konzentration gilt auch hier in der Mehrzahl der Fälle, wie bei den Lösungen in Wasser, daß ΔK sich proportional der Konzentration m ändert. Um den Einfluß der Natur des gelösten Stoffes auf die ΔK-Werte zu übersehen, sind die ΔK-Werte pro g-Molekül des gelösten Stoffes in 1000 g Lösungsmittel, also die Werte $\frac{\Delta K}{m} \cdot \frac{M}{10}$, in folgender Tabelle zusammengestellt.

Lösungen in Alkohol

	Molekulargewicht M	$\frac{\Delta K}{m}$	$\frac{\Delta K}{m} \cdot \frac{M}{10}$
LiCl	42.5	40	170
LiBr	87.0	22	191
LiJ	133.9	15	201
$CaCl_2$	111.0	13.5	150
NaJ	149.9	7.7	112
$HgCl_2$	270.9	0.9	244
$KOOCCH_3$	98.2	6.4	63
Weinsäure	150	6.4	96
Salizylsäure	138.1	4.8	66
Borneol	154.1	2.0	31
Acetanilid	135.1	5.8	78

Lösungen in Äther

Benzoesäure	122	7.5	91
Salizylsäure	138	7.1	98
Naphtalin	128	6.5	83
$HgCl_2$	271	2.8	76

Lösungen in Schwefelkohlenstoff

	Molekulargewicht M	$\frac{\Delta K}{m}$	$\frac{\Delta K}{m} \cdot \frac{M}{10}$
Kampfer	152	3.9	59
Benzil	210	11	231
Benzophenon	182	6.0	109
Naphtalin	128	4.6	59
Jod	127	4.1	52

Lösungen in Aceton

Kampfer	152	6.0	91
Naphtalin	128	9.0	115
Benzoesäure	122	10.0	122

Vergleicht man die molekularen ΔK-Werte: $\frac{\Delta K}{10\,m} \cdot M$ des $HgCl_2$, Kampfers, Naphtalins und des Acetons in verschiedenen Lösungsmitteln, so erkennt man, daß dieselben gewöhnlich mit wachsendem Molekulargewicht des Lösungsmittels abnehmen. In der Regel sind die ΔK-Werte für Wasser erheblich größer als für Alkohol und Aceton und diese sind wiederum größer als die Werte für Schwefelkohlenstoff und Äther. Doch findet man, daß, ähnlich wie bei den Lösungen im Wasser, die Erhöhung des inneren Druckes durch Zusatz eines Grammoleküls eines fremden Stoffes zu 1000 g Alkohol zwischen 31 und 240 Atmosphären, für Schwefelkohlenstoff zwischen 52 und 231 Atmosphären schwankt. Die Wirkung des gelösten Stoffes auf das Lösungsmittel ist also nicht nur von der Anzahl der wirkenden Moleküle, sondern auch von der Natur des gelösten Stoffes abhängig. Die durch die ΔK-Werte gemessene Molekularattraktion der Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels ist im Gegensatz zu den Eigenschaften, deren Werte nur durch die Anzahl der Moleküle in der Mischung bestimmt werden, für jede Kombination von Lösungsmittel und gelöstem Stoff eine spezifische Affinitätskonstante, durch welche die Lösung als Individuum charakterisiert wird.

IX. Die Volumenänderungen bei der Bildung, Mischung und Neutralisation von Lösungen.

a) Volumenänderungen bei der Auflösung.

Bei der Auflösung eines Stoffes beobachtet man gewöhnlich Kontraktion, doch tritt auch in vereinzelten Fällen eine Dilatation ein, wie bei der Lösung von Salmiak, Weinsäure und Zitronensäure in Wasser. Die Summe der Volumen des Lösungsmittels und des zu lösenden Stoffes ist also gewöhnlich größer als das Volumen der Lösung, doch findet in selteneren Fällen auch die umgekehrte Beziehung statt. Aus den Volumenänderungen bei der Auflösung darf aber ein Schluß auf die Änderung des inneren Drucks im Lösungsmittel beim Vorgang der Lösung nicht gezogen werden, denn die beobachtete Volumenänderung ist die Summe von 3 Volumenänderungen, von denen wir nur das eine Glied auf Grund unserer Kenntnisse über die Größe ΔK bestimmen können.

Beim Vorgang der Auflösung ändert sich sowohl der innere Druck des zu lösenden Stoffes als auch der des Lösungsmittels. Außer diesen beiden Volumenänderungen haben wir es aber noch mit einer dritten Volumenänderung zu tun.

Wir wissen aus einer Arbeit von Braun,[1] daß beim Mischen zweier verschiedener Gase unter konstantem Druck $p = 1$ Atmosphäre kleine Volumenänderungen eintreten. Diese Volumenänderungen wachsen mit steigendem Druck sehr erheblich an, wie die Versuche von Kuenen[2] gezeigt haben.

Dementsprechend werden auch bei den Mischungen zweier Flüssigkeiten, welche den gleichen inneren Druck besitzen, erhebliche Volumenänderungen, und zwar in der Regel Dilatationen, zu erwarten sein. Diese Volumenänderung, die Abweichung vom Daltonschen Summationsgesetz, wollen wir mit dem Symbol $\Delta \Sigma v$ bezeichnen.

---

[1] Braun, *Wied. Ann.* **34** (1888), 943.
[2] Kuenen, *Zeitschr. phys. Chem.* **11** (1893), 127.

Die inneren Drucke mögen im Lösungsmittel K_1, in der Lösung $K_1 + \Delta K$ und im aufzulösenden Stoff K_2 betragen. Die Volumenänderung, welche der Änderung des inneren Druckes im Lösungsmittel bis zum inneren Drucke $K_1 + \Delta K$ entspricht, betrage Δv_1 und die Volumenänderung, welche durch Änderung des inneren Druckes K_2 im zu lösenden Stoff bis zum Drucke $K_1 + \Delta K$ hervorgerufen, soll Δv_2 sein, dann ist die beobachtete Volumenänderung bei der Auflösung Δv

Wenn bei der Auflösung der innere Druck wächst, ΔK also positiv ist, so wird das Vorzeichen von Δv_1 negativ, und wenn der innere Druck im zu lösenden Stoff größer als im Lösungsmittel ist, $K_1 < K_2$, so wird das Vorzeichen von Δv_2 positiv. Das Vorzeichen von $\Delta \Sigma v$ scheint in der Regel positiv zu sein.

$$\Delta v = - \Delta v_1 + \Delta v_2 + \Delta \Sigma v. \qquad (1)$$

Nur wenn man die Größen K_1 und K_2 einerseits, andererseits aber auch die Volumenisothermen der beiden Stoffe kennen würde, könnte man die Volumenänderungen Δv_1 und Δv_2 berechnen. Zur Berechnung von Δv würde aber dann noch die Kenntnis von $\Delta \Sigma v$ fehlen.

Infolge der komplizierten Bedeutung der Volumenänderung Δv, die der Beobachtung zugänglich ist, darf man eine Beziehung derselben zu der Änderung des inneren Druckes im Lösungsmittel während des Vorganges der Auflösung nicht erwarten und man hat sich nicht darüber zu wundern, daß trotz Steigerung des inneren Druckes bei der Auflösung von Salmiak, Weinsäure oder Zitronensäure im Wasser eine Vergrößerung des Volumens eintritt.

Die Volumenänderung Δv bei der Auflösung hängt von der Konzentration ab und kann sogar ihr Vorzeichen bei Änderung der Konzentration wechseln.[1]

Man hat bisher die Volumenänderungen bei der Auflösung von einem ganz anderen Gesichtspunkte, dessen Zulässigkeit bestritten werden muß, betrachtet. Man hat ohne Prüfung ihrer Zulässigkeit die Hypothese gemacht, daß sich das Volumen des

[1] Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte II., p. 402, 1904.

538847

Lösungsmittels bei der Auflösung nicht ändert, oder daß das Volumen des gelösten Stoffes gleich ist dem Volumen der Lösung minus dem Volumen des Lösungsmittels außerhalb der Lösung.

Bedeutet v' das Volumen der Lösung, die 1 Grammolekül des gelösten Stoffes enthält und v'' das Volumen der Menge des in den Lösungen enthaltenen Lösungsmittels im unvermischten Zustande, so nannte man die Differenz dieser beiden Volumen das Molekularvolumen φ des gelösten Stoffes

$$\varphi = v' - v''. \tag{2}$$

Nun ist aber für verdünnte Lösungen von Na_2CO_3 und $MgSO_4$ nach Kohlrausch und Hallwachs[1] $v' < v''$, das Molekularvolumen φ wird also negativ. Diese Tatsache beweist, daß jene Hypothese unzulässig ist und daß das Volumen des Lösungsmittels sich bei der Auflösung erheblich verkleinern kann. Der Grund hiervon kann nur in einer Änderung des inneren Druckes zu suchen sein.

Aber noch eine andere Tatsache spricht mit derselben Entschiedenheit für die Unzulässigkeit der Definition von φ. Das „Molekularvolumen des gelösten Stoffes“ φ ändert sich mit der Temperatur wie die Differenz der Volumen des Lösungsmittels unter zwei verschiedenen Drucken.

Da das sogenannte Molekularvolumen des gelösten Stoffes durch die Gleichung

$$\varphi = v' - v''$$

definiert ist, in der v' und v'' die relativen Volumen der Lösung und des Lösungsmittels, bezogen auf ihre Volumen bei $t = 0^0$ und $p = 1$ Atmosphäre bedeuten mögen, so sind die Temperaturänderungen dieser Volumen durch die Beziehung

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta t} = \frac{\Delta v'_{p=1}}{\Delta t} - \frac{\Delta v''_{p=1}}{\Delta t} \tag{3}$$

miteinander verbunden.

---

[1] *Wied. Ann.* **53** (1894), 38.

Da aber die Volumenänderung der Lösung gleich ist derjenigen des Lösungsmittels, das dem äußeren Druck $p = \Delta K + 1$ unterworfen ist, so kann man $\frac{\Delta v'_{p=1}}{\Delta t}$ durch $\frac{\Delta v''_{p=\Delta K+1}}{\Delta t}$ ersetzen und erhält dann die Gleichung

$$\frac{\Delta \varphi}{\Delta t} = \frac{\Delta v''_{p=\Delta K+1}}{\Delta t} - \frac{\Delta v''_{p=1}}{\Delta t} \qquad (4)$$

Die Abhängigkeit des sogenannten Molekularvolumens des gelösten Stoffes von der Temperatur muß also gleich sein der Differenz der Volumenänderungen des Lösungsmittels unter den Drucken $p = 1$ und $p = \Delta K + 1$.

Für Lösungen in Wasser muß die Änderung von φ mit der Temperatur den charakteristischen Regeln, mit denen wir uns anfangs bekannt machten, und von denen wir nur eine herausgreifen, um ihre Gültigkeit für die Temperaturabhängigkeit von φ zu zeigen, unterliegen.

Berechnet man für verschiedene Temperaturen die Werte von φ in Kubikzentimetern für NaCl aus den Volumen einer 5%-Lösung, so erhält man folgende Molekularvolumen:

$t =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	100°
$\varphi =$	15.5	16.8	18.2	18.8	19.0	19.4	19.3	18.6

Man sieht, daß die Werte von φ zwischen 50° bis 60° ein Maximum besitzen, so wie wir es für die Werte von $\frac{v_{p,t} - v_{p,0°}}{v_{p,0°}}$ (Fig. 9) fanden.

Der Wert $\frac{d\varphi}{dt}$ hat für alle in Wasser gelösten Stoffe bei etwa 50° ein Maximum, ändert sich also mit der Temperatur wie die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten des Wassers unter verschiedenen Drucken. Von dieser Regel können auch die φ-Werte der Lösungen, bei deren Bildung eine Vergrößerung des Volumens stattfindet, keine Ausnahme machen, wovon man sich für die Lösungen des NH_4Cl direkt überzeugen kann. Es muß also für Lösungen, die sich so ausdehnen, wie das einem höheren, konstanten Druck unterworfene Lösungsmittel die Gleichung

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{d\frac{dv}{dt}}{dp} \tag{5}$$

gelten.

Für die Lösungen in Wasser hat $\frac{d\varphi}{dt}$ ein Maximum, für die Lösungen in anderen Lösungsmitteln muß $\frac{d\varphi}{dt}$ mit steigender Temperatur abnehmen, was auch die Prüfung an der Erfahrung bestätigt. Die Größe φ hat mit dem wahren Molekularvolumen des gelösten Stoffes nichts zu tun und das gibt eine weitere Stütze für unsere Anschauung, daß die Volumenänderungen bei der Auflösung eines Stoffes durch Änderungen der inneren Drucke bedingt sind.

b) Volumenänderungen beim Verdünnen von Lösungen.

Beim Verdünnen einer Lösung tritt in der Regel eine geringe Kontraktion ein. Mischt man gleiche Volumen einer Lösung und ihres Lösungsmittels, so nimmt der innere Druck $K + \Delta K_1$ in der ursprünglichen Lösung bis zum inneren Druck $K + \Delta K_2$ in der entstehenden Lösung ab, während der innere Druck im Lösungsmittel vom Werte K bis auf den Wert $K + \Delta K_2$ wächst. Die Volumenänderungen, welche diesen Druckänderungen entsprechen, haben das entgegengesetzte Vorzeichen und können leicht berechnet werden, wenn die mittleren Kompressibilitäten zwischen den Drucken $K + \Delta K_1$ und $K + \Delta K_2$, μ_{12} und den Drucken K und $K + \Delta K_2$, μ_{02} gegeben sind.

Außerdem ändert sich aber noch die Größe $\Delta \Sigma v$, welche die Abweichung vom Summationsgesetz der Volumina bei der Mischung des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels unter gleichen inneren Drucken angibt, vom Werte $\Delta \Sigma v_1$ bis zum Werte $\Delta \Sigma v_2$.

Mischt man die Volumeneinheit der Lösung mit der Volumeneinheit des Lösungsmittels, so wird die beobachtete Volumenänderung $\Delta \Delta v$ durch folgende Summe

$$\Delta\Delta v = \mu_{1\cdot2}(\Delta K_1 - \Delta K_2) - \mu_{0\cdot2}\,\Delta K_2 + (\Delta\Sigma v_1 - \Delta\Sigma v_2) \quad (6)$$

bestimmt.

Wenn ΔK proportional der Menge des in gleichen Volumen gelösten Stoffes abnimmt, so ist $\Delta K_1 = 2\Delta K_2$ und da μ_{02} immer größer ist als $\mu_{1\cdot2}$, so muß die Summe der beiden ersten Glieder negativ sein. In Wirklichkeit nimmt ΔK gewöhnlich mit der Volumenkonzentration etwas langsamer als proportional zu, infolgedessen wird der negative Wert der beiden ersten Glieder sich etwas vergrößern. Das Vorzeichen der beobachteten Volumenänderung $\Delta\Delta v$ beim Verdünnen kann aber auf Grundlage der Kenntnisse der ΔK-Werte nicht bestimmt werden, da dasjenige der Differenz $\Delta\Sigma v_1 - \Delta\Sigma v_2$ unbekannt ist. Wenn beim Verdünnen Kontraktion eintritt, so lehrt diese Tatsache nur, daß die Differenz $\Delta\Sigma v_1 - \Delta\Sigma v_2$, deren Vorzeichen häufig positiv zu sein scheint, kleiner ist, als die Summe der übrigen Glieder. Die Tatsache, daß die Volumenänderungen bei der Verdünnung von Lösungen, und ebenso die Volumenänderungen bei der Bildung der Lösungen sich so mit der Temperatur ändern, wie die Volumendifferenzen des zwei verschiedenen äußeren Drucken unterworfenen Lösungsmittels lehrt, daß auch diese Volumenänderungen durch Änderungen des inneren Druckes bedingt sind.

c) Die Volumenänderungen bei der Neutralisation.

Bei der Neutralisation der Lösung einer Base mit der Lösung einer Säure treten erhebliche Dilatationen ein. Da bei diesem Vorgang die Anzahl der Moleküle (Ionen) des gelösten Stoffes stark abnimmt, so nimmt auch der innere Druck in der Lösung ab, was eine Vergrößerung des Volumens zur Folge hat.

Berechnet man aus den ΔK-Werten der Säure-, der Basis- und der Salzlösung die Volumenänderung bei der Neutralisation, so stimmen die berechneten Volumenänderungen mit den gefundenen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Hieraus folgt, daß das wahre Molekularvolumen der Ionen des Wassers $\overset{+}{\mathrm{H}}$ und $\overset{-}{\mathrm{OH}}$ von dem des Wassers nur wenig differieren kann.

Im folgenden ist die Rechnung für die Neutralisation von Natron- und Kalilauge mit Salzsäure ausgeführt. Die betreffenden ΔK-Werte sind aus den Isobaren der betreffenden Lösungen für 1 Atmosphäre abgeleitet, und die Volumenänderungen für 20° sind mittels der Formel

$$\Delta v = 0.3031 \log \frac{2783 + \Delta K}{2784}$$

berechnet worden.

Δv_A und Δv_B bezeichnen die Volumenänderungen der Säure- und Basislösung bei Änderung ihres inneren Druckes bis zu dem des Wassers und Δv_S die Volumenänderung der Salzlösung bei Herstellung ihres inneren Druckes in einem ihr gleichen Wasservolumen.

	HCl	NaOH	KOH		NaCl	KCl
n_v	ΔK	ΔK	ΔK	n_v	ΔK	ΔK
0.5	163	424	365	0.25	143	112
1.0	322	800	646	0.5	286	225

Volumenänderung bei 20° bei der Mischung von	Δv_A	Δv_B	$-\Delta v_S$	ber.	gef.
1 Liter 0.5 NaOH mit 1 Liter 0.5 HCl	7.5	18.3	− 13.3	+ 12.5	+ 10.0
1 „ 1.0 „ „ 1 „ 1.0 „	14.6	32.1	− 26.2	+ 20.5	+ 19.6
1 „ 05 KOH „ 1 „ 0.5 HCl	7.5	15.9	− 10.4	+ 13.0	+ 10.2
1 „ 1.0 „ „ 1 „ 1.0 „	14.6	26.7	− 20.8	+ 20.5	+ 20.0

Die Abhängigkeit der Volumenänderung bei der Neutralisation von der Temperatur muß dieselbe sein, wie die der mittleren Kompressibilität des Wassers zwischen den beiden äußeren Drucken $p_1 = \frac{\Delta K_A + \Delta K_B}{2}$ und $p_2 = \Delta K_S$, denn die Volumenänderung bei der Entstehung von 1000 ccm Salzlösung aus 500 ccm Säure- und 500 ccm Basislösung kann durch die Gleichung:

$$\Delta v = \mu \left[\frac{1}{2} (\Delta K_A + \Delta K_B) - \Delta K_S \right] 10^{-4}, \qquad (7)$$

wo μ jene mittlere Kompressibilität bezeichnet, wiedergegeben werden.

Solange die ΔK-Werte unabhängig von der Temperatur sind, müssen Δv und μ sich in derselben Weise mit der Temperatur ändern. Diese Beziehung formuliert die Gleichung:

$$\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt} = \frac{1}{\Delta v}\frac{d\Delta v}{dt} \cdot \qquad (8)$$

Folgendes Beispiel zeigt, daß in der Tat Gleichung(8) erfüllt ist.

Für die Bildung von 1000 ccm normaler NaCl-Lösung ergeben sich aus den vorliegenden Bestimmungen der Volumen von NaCl-, HCl- und NaOH-Lösungen folgende Δv-Werte:

$t =$	0°	10°	20°	30°	100°	110°	120°	130°	140°
$\Delta v =$	10.45	10.05	9.6	9.35	9.35	10.0	11.25	12.7	12.85

Von 0° bis 30° nimmt Δv um 11 % seines ursprünglichen Wertes ab, während diese Abnahme bei den μ-Werten 10 % beträgt; von 100° bis 140° nimmt Δv um 37 % zu, während die μ-Werte um ca. 30 % zunehmen.

Auch die Abhängigkeit der Volumenänderungen bei der Neutralisation von der Konzentration und der Natur der sich bildenden Salze ist von jenem Standpunkt aus verständlich. In folgender Tabelle sind die Volumenänderungen bei der Neutralisation von Natronlauge mit den gleichen Gewichtsmengen von Lösungen verschiedener Säuren bei 20° und verschiedenen Konzentrationen zusammengestellt.

Gewicht und Konzentration der Natronlauge	+ gleiche Gewichtsmengen äquivalenter Lösungen folgender Säuren					
	HCl	HNO_3	HBr	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	$CH_2ClCOOH$	CH_3COOH
100 kg 0.01 NaOH	—	22.0	21.7	—	15.6	13.2
10 „ 0.1 „	21.2	21.3	21.3	14.5	12.9	11.0
2 „ 0.5 „	19.8	20.1	—	11.7	—	9.3
1 „ 1.0 „	19.2	19.8	19.3	11.5	10.3	9.3

Bei den stark dissoziierten Säuren wachsen die Volumenänderungen bei der Neutralisation mit steigender Verdünnung wenig, dagegen bei den schwächeren und schwächsten Säuren erheblich stärker, um wahrscheinlich bei den äußersten Verdünnungen bei allen Säuren dem Grenzwert von ca. 23 ccm zuzustreben. Differenziert man Gleichung (6) nach der Konzentration, so ersieht man, daß wenn die ΔK-Werte der bei der Neu-

tralisation beteiligten Lösungen proportional mit der Verdünnung sich ändern, die Volumenänderungen sich mit der Konzentration so ändern müssen, wie die μ-Werte mit dem äußeren Druck.

Entsprechend der Konzentrationsänderung von 0.005 bis 1 g-Äquivalent im Liter ändert sich der innere Druck in den Lösungen von 4 bis 700 Atmosphären und die mittlere Kompressibilität nimmt um 15% ab, während die Δv-Werte für die stark dissoziierten Säuren um 20% abnehmen.

Gilt aber die Proportionalität zwischen den ΔK-Werten und der Konzentration für eine der Lösungen, z. B. für die der Säure nicht, und nimmt für diese ΔK mit wachsender Konzentration wegen Abnahme des Dissoziationsgrades langsamer als proportional zu, so wird Δv mit steigender Konzentration schneller abnehmen, als wenn die ΔK-Werte sich proportional der Konzentration ändern. Es müssen also die Volumenänderungen für schwache Säuren mit steigender Konzentration schneller abnehmen als die Volumenänderung bei den starken Säuren.

d) Korrespondierende Lösungen.

Die Erscheinungen, die jetzt betrachtet werden sollen, sind längst bekannt, früher sehr beachtet, in letzter Zeit fast übersehen worden. Kremers[1] hat wohl zuerst festgestellt, daß bei der Mischung zweier Lösungen, deren Komponenten unseres Wissens keine chemische Reaktion eingehen können, Volumenänderungen auftreten. Bei Lösungskombinationen, in denen bei der Mischung Umsetzungen stattfinden, treten nach Kremers Volumenänderungen auf, die viel größer sind als diejenigen, die bei der Umsetzung der gelösten Stoffe im festen Zustand zu erwarten wären. Ferner hat Kremers zuerst untersucht, wie die Volumänderungen beim Mischen zweier Lösungen von der Konzentration der beiden Lösungen abhängen.

Die Untersuchungen von Kremers hat späterhin in erweitertem Umfange C. Bender[2] fortgesetzt. Er nannte korre-

---

[1] *Pogg. Ann.* **85** (1832) 37 und 246 und **98** (1856), 58.

[2] *Wied. Ann.* **22** (1884), 179 und **31** (1887), 872.

spondierend solche Lösungen, „welche die Eigenschaft haben, daß ihre physikalischen Konstanten in die Mischungen gleicher oder verschiedener Volumina der Lösungen ohne Veränderungen ihres Wertes eintreten, so daß die physikalischen Konstanten der Mischungen sich aus den betreffenden physikalischen Konstanten der Einzellösungen nach der Mischungsregel berechnen lassen."

Schließlich hat S. Arrhenius dieses Problem experimentell und theoretisch bearbeitet und dasselbe nach einer Seite hin gelöst. In seiner ersten wesentlich experimentellen Arbeit steht er auf dem Boden der damaligen Anschauungen und sagt, korrespondierend oder „isohydrisch" sind diejenigen Lösungen, bei denen das Lösungsmittel beim Mischen mit jedem der gelösten Stoffe verbunden bleibt. Man stellte sich wohl den Prozeß bei der Mischung folgendermaßen vor. Jeder Stoff hat zu seinem Lösungsmittel eine bestimmte aber unbekannte Affinität. Mischt man die Lösungen zweier nicht in doppelte Umsetzung tretender Stoffe, so teilen sie sich in das Lösungsmittel nach Maßgabe ihrer Affinitäten. Dadurch, daß ein Teil des Lösungsmittels aus einer lockeren Verbindung in eine festere übergeht, wären dann die Kontraktionen, positiven Wärmetönungen, Verbesserungen des Leitvermögens und Vergrößerungen der Wärmeausdehnungen zu erklären. Eine gewisse Analogie dieser Anschauungsweise mit der späterhin zu entwickelnden wird man leicht erkennen. Die verschiedenen ihrer Größe und ihrem Wesen nach unbekannten Affinitäten werden durch bestimmbare Größen, durch die ΔK-Werte, ersetzt werden.

In einer zweiten Abhandlung hat Arrhenius nachgewiesen, daß Korrespondenz betreffs elektrischen Leitvermögens eintritt, wenn die Lösungen gleiche Mengen eines gemeinsamen Ions enthalten. Nur unter dieser Bedingung ist beim Mischen der Lösungen zweier Elektrolyte jeder chemische Umsatz ausgeschlossen.

Nun lehrt die Erfahrung, daß die Konzentrationen der Lösungen zweier Stoffe, deren Volumen und deren Wärmeausdehnung beim Mischen beliebiger Mengen sich nach der Mischungsr
rechnen lassen, untereinander übereinstimmen; korres
zwei Lösungen betreffs des Volumens, so korrespondier

erster Annäherung auch betreffs der Wärmeausdehnung. Doch gilt das nicht mehr für das elektrische Leitvermögen. Die Ursachen der Korrespondenz für das elektrische Leitvermögen müssen daher ganz andere sein als die für die Korrespondenz bezüglich der Wärmeausdehnung und des Volumens. Über diese Ursache kann man nach dem vorhergegangenen wohl kaum mehr im Zweifel sein. Nur wenn die inneren Drucke zweier Lösungen einander gleich sind, wird bei ihrer Mischung der innere Druck sich nicht ändern und nur in diesem Fall wird man das Volumen der Mischungen zweier solcher Lösungen nach der Mischungsregel richtig berechnen können. Da Lösungen, welche gleiche Wärmeausdehnung besitzen, gleiche innere Drucke haben, so ist die gleiche Wärmeausdehnung das physikalische Kennzeichen der Korrespondenz zweier Lösungen betreffs ihres Volumens.

Solche Lösungen brauchen aber nicht gleiche Mengen desselben Ions zu besitzen, also betreffs des elektrischen Leitvermögens zu korrespondieren.

Vollkommene Korrespondenz wird bei den Lösungen zweier Elektrolyte nur dann eintreten können, wenn zufällig zwei Lösungen mit gleichem inneren Druck gleiche Mengen desselben gemeinsamen Ions enthalten. Denn nur in diesem Fall treten beim Vermischen weder Änderungen des inneren Druckes noch der Ionenmengen ein. Es kann also die Korrespondenz der Lösungen von Elektrolyten nur zufällig eine absolute sein. Wenn jenen beiden Bedingungen nicht gleichzeitig genügt ist, so wird die Korrespondenz nur eine relative sein können, daß heißt, es werden die Differenzen der nach der Mischungsregel berechneten Eigenschaftswerte und der wirklich beobachteten für gewisse Konzentrationen der beiden Lösungswerte nicht verschwinden, sondern nur Minima aufweisen.

Die Entscheidung der Frage, ob absolute oder relative Korrespondenz vorliegt, hängt von der Genauigkeit, mit welcher uns die Änderungen der betreffenden Eigenschaft beim Vermischen der Lösungen bekannt sind, ab. Der Genauigkeit entsprechend, mit der die Wärmeausdehnungen und die Volumen der Lösungen von Kremers und Bender bestimmt wurden,

müssen wir die kleinen Volumenänderungen im Minimum derselben vernachlässigen, also absolute Korrespondenz annehmen.

Δv bezeichnet die Volumenänderung beim Mischen zweier Lösungen, bei deren Vermischung keine chemische Reaktion eintritt, ihre ΔK-Werte sind ΔK_1 und ΔK_2, μ_1 bedeutet die mittlere Kompressibilität des Lösungsmittels zwischen den Grenzen des äußeren Druckes ΔK_1 und $\frac{\Delta K_1 + \Delta K_2}{2}$ und μ_2 dieselbe zwischen den Druckgrenzen ΔK_2 und $\frac{\Delta K_1 + \Delta K_2}{2}$, dann gilt für die Mischung von je einer Volumeinheit jeder der beiden Lösungen

$$\Delta v = (\Delta K_2 - \Delta K_1)\,(\mu_2 - \mu_1),$$

vernachlässigen wir in erster Annäherung die Differenz $\Delta \Sigma v_2 - \Delta \Sigma v_1$. Die Vernachlässigung dieser Differenz dürfte hier um so eher zulässig sein, da sie wahrscheinlich, wenn $\Delta K_1 = \Delta K_2$ wird, verschwindet. Für die verschiedenen Werte von ΔK und μ ergeben sich aus obiger Gleichung folgende Vorzeichen der Δv-Werte.

$\Delta K_1 < \Delta K_2$	$\Delta K_1 = \Delta K_2$	$\Delta K_1 > \Delta K_2$
folglich	folglich	folglich
$\mu_2 < \mu_1$	$\mu_2 = \mu_1$	$\mu_2 > \mu_1$
Δv negativ	$\Delta v = 0$	Δv negativ.

Es werden also beim Mischen gleicher Volumen zweier Salzlösungen immer Kontraktionen, deren Werte für die korrespondierenden Konzentrationen verschwinden, stattfinden. Zu demselben Resultat gelangten Kremers und Bender durch die Erfahrung.

Im folgenden findet man eine Zusammenstellung der Konzentrationen je zweier Lösungen, die gleiche Binnendrucke haben, mit den von Bender gefundenen Konzentrationen der hinsichtlich ihrer Wärmeausdehnungen und Volumina korrespondierenden Lösungen. Diesen beigefügt wurden die Konzentrationen der nach Bender betreffs ihres Leitvermögens korrespondierenden Lösungen, verglichen mit den nach Arrhenius aus Kohlrausch's Bestimmungen berechneten Konzentrationen von Lösungen, welche die gleiche Menge des gemeinsamen Ions enthalten.

Zur Berechnung der ΔK-Werte aus den von Kremers

bestimmten spezifischen Volumen der Lösungen, bezogen auf das Volumen bei 19.5°, wurden nach Amagat die Volumen des Wassers unter verschiedenen Drucken bei 0°, 10°, 30° und 40°, bezogen für jeden Druck auf das Volumen des Wassers bei 19.5°, berechnet. Mit Hilfe dieses Isobarendiagramms wurden zu den von Kremers gegebenen Volumen für KCl-Lösungen bei 10°, für NaCl-Lösungen bei 0° und 10°, für LiCl-Lösungen bei 0°, für $BaCl_2$-Lösungen bei 0° und 10° die ΔK-Werte ermittelt. Für NH_4Cl-Lösungen wurden die Bestimmungen von Gerlach benutzt. Aus den so für Lösungen verschiedener Konzentration ermittelten ΔK-Werten wurden die Konzentrationen der Lösungen, die gleiche Binnendrucke besitzen, berechnet.

Aus Benders Beobachtungen wurden ferner die Konzentrationen der in bezug auf das Volumen und die Wärmeausdehnung korrespondierenden Lösungen interpoliert. Aus Benders Tabellen sind die Differenzen zwischen den Dichten von Mischungen und den nach der Mischungsregel berechneten Dichten entnommen und graphisch nach der variabeln Konzentration der einen Mischungskomponente dargestellt worden. In diesen graphischen Darstellungen wurden dann diejenigen Konzentrationen aufgesucht, bei denen jene Differenzen minimale Werte annehmen. Bei Ermittelung der Konzentrationen der betreffs ihrer Wärmeausdehnungen korrespondierenden Lösungen wurde ebenso verfahren, aus den Wärmeausdehnungen zwischen 15—20° und 20—25° wurden die korrespondierenden Konzentrationen ermittelt und das Mittel aus beiden in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Bender selbst hat die genaue Interpolation der korrespondierenden Konzentrationen unterlassen und nur abgerundete Werte mitgeteilt, weil er der Ansicht war, daß die Molekularkonzentrationen korrespondierender Lösungen in rationalen Verhältnissen zu einander stehen. Um so frappanter ist die Übereinstimmung der aus den Angaben von Bender abgeleiteten und der berechneten Konzentrationen korrespondierender Lösungen.

Nur bei der Kombination NaCl-LiCl finden sich größere Abweichungen, weil bei LiCl-Lösungen die aus der Wärmeausdehnung abgeleiteten ΔK-Werte zu klein ausfallen. Diesem

Gleiche Binnendrucke haben		hinsichtlich des Volumens korrespondieren			hinsichtlich der Wärmeausdehnungen korrespondieren		isohydrisch sind		
n_v NaCl[1]	n_v KCl	n_v NaCl	n_v KCl		n_v NaCl	n_v KCl	n_v NaCl	n_v KCl	
								Bender gef.	Arrhenius ber.
0.5	0.6	0.5	0.5						
1.0	1.2	1.0	1.2	1.4					
2.0	2.6	2.0	2.3	2.2	0.5	0.6	0.5	0.47	0.46
3.0	3.8	3.0	>3	>3	1.0	1.2	1.0	0.89	0.89
4.0	5.7	4.0	>4	>4	2.0	2.3	3.0	2.27	2.17
			Bender	Kremers					
NaCl	LiCl	NaCl	LiCl		NaCl	LiCl	NaCl	LiCl	
1.0	2.3				2.0	3.5	1.0	1.0	1.1
2.0	5.2	2.0	3.3		4.0	7.0	3.0	3.6	3.9
4.0	9.5	4.0	>6						
NaCl	NH_4Cl	NaCl	NH_4Cl		NaCl	NH_4Cl	NaCl	NH_4Cl	
2.0	3.5	2.0	4.0		2.0	—	1	0.75	0.90
3.0	6.4	3.0	>5		3.0	>5	3	2.25	2.18
NaCl	$\frac{1}{2}BaCl_2$	NaCl	$\frac{1}{2}BaCl_2$		NaCl	$\frac{1}{2}BaCl_2$	NaCl	$\frac{1}{2}BaCl_2$	
	1.1	1.0	1.0		1.0	1.2	1.0	0.9	0.95
	2.3	2.0	2.0		2.0	2.3	2.0	2.0	1.90
	4.0	3.0	>3		3.0	>3	3.0	3.0	2.85
	$\frac{1}{2}BaCl_2$	KCl	$\frac{1}{2}BaCl_2$		KCl	$\frac{1}{2}BaCl_2$	KCl	$\frac{1}{2}BaCl_2$	
	0.9	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.36	1.33
	1.7	2.0	1.8		2.0	2.0			
	2.6	3.0	3.0		3.0	3.0			
	3.8								

[1] Alle Konzentrationen bedeuten die Anzahl von Grammäquivalenten n_v, gelöst in 1 Liter Lösung.

Umstande ist es zuzuschreiben, daß die berechneten Konzentrationen gleicher Binnendrucke für LiCl-Lösungen durchweg zu groß sind.

Aus der Tabelle ergibt sich in Übereinstimmung mit unseren Forderungen, daß Lösungen, die hinsichtlich ihrer Wärmeausdehnungen korrespondieren, beim Mischen keine Volumänderungen erleiden. In einigen Fällen, so bei der Kombination $NaCl$-NH_4Cl, treten trotz der erfüllten Wärmeausdehnungskorrespondenz doch noch kleine Volumänderungen bei der Mischung der Lösungen auf. Diese Tatsache erklärt sich wohl aus der nicht genügend erfüllten Bedingung der Reaktionslosigkeit bei den entsprechenden Lösungspaaren (vergleiche die Konzentrationen isohydrischer und korrespondierender Lösungen). Bei Lösungen von Nichtelektrolyten kann diese Komplikation nicht eintreten. Daher würden geeignet gewählte Kombinationen von Nichtelektrolyten das beste Material zur weiteren Prüfung der Regel, daß beim Mischen von Lösungen gleichen Binnendrucks keine Volumenänderungen stattfinden, abgeben.

e) Die Wärmeausdehnungen von gemischten Lösungen.

Die Wärmeausdehnungen der Lösungen zweier Stoffe in Wasser lassen sich nach der Mischungsregel aus den Wärmeausdehnungen der unvermischten Lösungen nicht berechnen, wollte man dieselben in dieser Weise berechnen, so würde man Abweichungen zwischen den gefundenen und berechneten Werten bis zu 20% finden.

Zur Berechnung der Wärmeausdehnung der gemischten Lösung hat man ihren ΔK-Wert aus den ΔK-Werten der unvermischten Lösungen nach der Mischungsregel zu berechnen, und dann für den so gefundenen ΔK-Wert die entsprechende Wärmeausdehnung des Wassers unter einem äußeren Druck, der jenem ΔK-Wert gleich ist, in der Tabelle S. 62 aufzusuchen.

Die nach der Mischungsregel aus den Wärmeausdehnungen der unvermischten Lösungen berechnete Wärmeausdehnung der Mischung muß immer kleiner sein, als der wirkliche Wert, so lange die beiden Lösungen verschiedene ΔK-Werte besitzen. Es folgt das aus der Abhängigkeit der Wärmeausdehnung des Wassers vom

äußeren Druck. Die Kurve, Fig. 15, stellt die Abhängigkeit der Differenzen Δv der Volumen des Wassers bei 45° und 25° in Abhängigkeit vom Druck p dar. Die Wärmeausdehnungen der unvermischten Lösungen sind durch die Ordinaten der Kurve für die Drucke p_1 und p_2 gegeben, wenn diese Drucke den ΔK-Werten der Lösungen entsprechen. Nun wird bei der Mischung gleicher Volumen der beiden Lösungen der für die Mischung nach der Mischungsregel berechnete Wert der Wärmeausdehnung ef kleiner sein als die wahre Ausdehnung der Mischung ed, weil die Kurve konkav zur Druckachse gekrümmt ist.

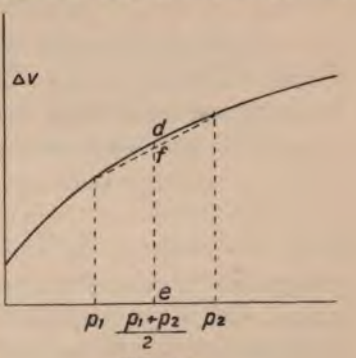


Fig. 15.

Stellt man die wirklich beobachteten Ausdehnungen Δv für die Mischungen einer bestimmten Lösung des einen der beiden Stoffe mit den Lösungen verschiedener Konzentration des andern Stoffes in Abhängigkeit von der Konzentration dar, so gibt die obere Kurve, Fig. 16, diese Abhängigkeit wieder. Die untere Kurve bezieht sich auf die nach der Mischungsregel berechneten Ausdehnungen. Im allgemeinen müssen, wie wir sahen, die beiden Kurven auseinanderfallen, nur in einem Punkte, nämlich bei derjenigen Konzentration, bei der die inneren Drucke der Lösungen beider Stoffe einander gleich werden, müssen sie sich berühren, weil hier die beiden Lösungen bezüglich ihrer Ausdehnungen korrespondieren. Diese Verhältnisse, welche sich aus dem allgemeinen Satze über die Wärmeausdehnung der Lösungen ergeben, fand Bender auf dem Wege des Experiments.

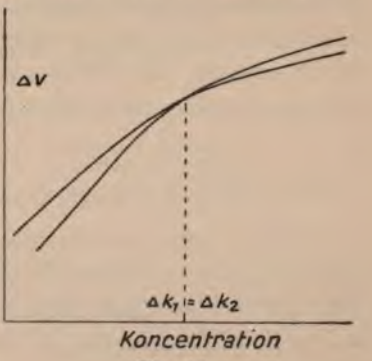


Fig. 16.

X. Über die thermischen Eigenschaften der Lösungen.

1. Die spezifischen Wärmen.

Die Wärmekapazität der Lösungen vieler Salze in Wasser ist nicht nur kleiner als die Summe der Wärmekapazitäten des Wassers und des Salzes vor der Mischung, sondern sogar noch kleiner als die Wärmekapazität des in der Lösung enthaltenen Wassers. Hieraus folgt mit Notwendigkeit, daß die Wärmekapazität des Wassers bei der Auflösung des Salzes abnimmt. Nun kann man zeigen, daß die Wärmekapazität des Wassers mit steigendem Drucke abnehmen muß. Es entspricht also der Abnahme der Wärmekapazität des Wassers durch Salzzusatz eine Abnahme derselben bei der Drucksteigerung. Diese Abnahme läßt sich auch quantitativ berechnen, doch kann die gesammte Wärmekapazität der Lösung nur dann angegeben werden, wenn man über den Betrag der Wärmekapazität des gelösten Stoffes unterrichtet ist.

Das ist aber im allgemeinen nicht der Fall, nur wenn die Zusammensetzung des gelösten Stoffes besonders einfach ist, wird eine solche Berechnung möglich. In diesen Fällen ist, wie wir sehen werden, die Übereinstimmung der Beobachtung mit der Rechnung eine sehr befriedigende.

a) Die Wärmekapazität des Lösungsmittels in Lösungen und die des Wassers unter verschiedenen Drucken.

Steigert man die Temperatur der Masseneinheit eines homogenen Stoffes unter konstantem Druck p um dT, so wird hierzu bei Vernachlässigung der äußeren Arbeit die Energiemenge $dQ = C_p dT$ verbraucht. Q und C_p sind gemessen im mechanischem Maß.

Für homogene Stoffe wird die Abhängigkeit des Wertes C_p vom Druck durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\left(\frac{dC_p}{dp}\right)_T = -T\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p. \qquad (1)$$

$\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p$ kann für mehrere Flüssigkeiten aus den von Amagat

für dieselben festgestellten Volumen-Flächen abgeleitet werden, und somit die Abhängigkeit des Quotienten $\frac{d^2 v}{d T^2}$ in Abhängigkeit vom Druck festgestellt werden. Sind $\left(\frac{d^2 v}{d T^2}\right)_p = f(p)$ und der Wert $C_{p=0}$ bekannt, so erhält man nach Einführung von $f(p)$ in die Gleichung (1) und nach Integration der erhaltenen Gleichung C_p für beliebige Drucke:

$$C_p = C_{p=0} - T \int^{p} f(p)\, dp\,. \tag{2}$$

Um C_p für das Lösungsmittel in einer Lösung zu bestimmen, hat man zu beachten, daß dasselbe sich in vielen Beziehungen so verhält, wie das reine, einem höheren Druck unterworfene Lösungsmittel. Der Unterschied zwischen dem inneren Druck des Lösungsmittels und der Lösung beim äußeren Druck $p = 0$ sei ΔK. Für den Fall, daß die Änderungen von ΔK und p äquivalent sind, hat man in der Gleichung (2) p durch ΔK zu ersetzen. Man erhält dann die spezifische Wärme des Lösungsmittels in der Lösung unter dem konstanten äußeren Druck $p = 0$:

$$C_{\Delta K} = C_{p=\Delta K=0} - T \int^{\Delta K} f(\Delta K)\, d\, \Delta K \tag{3}$$

Ist ΔK unabhängig von der Temperatur, so sind $f(p)$ und $f(\Delta K)$ für gleiche p- und ΔK-Werte einander gleich.

Um $\frac{d^2 v}{d T^2}$ für Wasser unter verschiedenen Drucken zu bestimmen, müssen die Isobaren des Wassers bekannt sein, über deren Form man in folgender Weise Aufschluß erlangt. Die Tangenten an die Isobaren verschiedener Drucke sind bei 45° sämtlich gleich gerichtet. Gesetzt, die Isobaren des Wassers ließen sich sämtlich durch Gleichungen der Form $v = A + at + bt^2$ darstellen, so würde aus jener Eigenschaft des Kurvenbündels folgen, daß, falls den einzelnen Kurven des Bündels der gleiche Ausgangspunkt bei 0° gegeben wird, die Kurven des Bündels sich bei 90° schneiden müssen. Nun schneiden sich aber die Isobaren des Wassers, ausgehend vom gemeinsamen Punkt bei 0°, bei 125°. Hieraus folgt, daß jene Formel die Isobaren in ihrem gan

Verlauf, auch abgesehen von denjenigen, deren Minimum über 0^0 liegt, nicht genügend wiedergibt. Der Formel wäre also noch mindestens ein 4. Glied zufügen.

Aus den beiden Eigenschaften des Kurvenbündels $v = f_p(t)$

$$1.\quad \frac{df_{p_1}(45^0)}{dt} = \frac{df_{p_2}(45^0)}{dt} = \frac{df_{p_3}(45^0)}{dt} = \ldots\ldots$$

und

$$2.\quad f_{p_1}(125^0) = f_{p_2}(125^0) = f_{p_3}(125^0) = \ldots\ldots$$

kann man einige Aufschlüsse betreffs der Konstanten b und c der Gleichungen $v = A + at + bt^2 + ct^3$ erhalten. Man findet $b_{p_1} - b_{p_2} = 114\,(c_{p_2} - c_{p_1})$. Da b mit steigendem Druck abnimmt, so muß $c_{p_2} - c_{p_1}$ positiv sein, und da c negativ ist, so muß c mit steigendem Druck kleinere negative Werte annehmen. Nimmt b bei steigendem Druck seinen halben Wert an, entsprechend einer Drucksteigerung von 0 auf 1000 Atmosphären, so ändert sich c um kaum $1\,\%$ des Wertes von b. Da bei $p = 1$ c ungefähr 200 mal kleiner ist als b, so kann bis etwa 1000 Atmospären dieses Verhältnis nur auf den halben Wert sinken. Man erkennt, daß es bei der Ableitung von $\frac{d^2v}{dT^2}$ für verschiedene Werte von p genügt, für kleine Temperaturintervalle eine Gleichung von der Form $v = A + at + bt^2$ aus den Beobachtungen abzuleiten und mit Hilfe dieser Gleichungen $\frac{d^2v}{dT^2}$ für verschiedene Temperaturen zu berechnen. Es folgen die Gleichungen $v = A + at + bt^2$ für die angegebenen Temperaturintervalle, berechnet aus der Tabelle Nr. 62 von Amagat.[1]

Temperaturintervall 5—15^0

p	
1	$v_t = v_{t=5} + 0.000018\,(t-5) + 0.0000068\,(t-5)^2$
50	$v_t = v_{t=5} + 0.000026\,(t-5) + 0.0000068\,(t-5)^2$
100	$v_t = v_{t=5} + 0.000039\,(t-5) + 0.0000066\,(t-5)^2$
200	$v_t = v_{t=5} + 0.000067\,(t-5) + 0.0000062\,(t-5)^2$
300	$v_t = v_{t=5} + 0.000069\,(t-5) + 0.0000074\,(t-5)^2$

[1] *Ann. Chim. et Phys.* [6] **29** (1893), 505.

Temperaturintervall 5—15°

p	
400	$v_t = v_{t=5} + 0.000091\,(t-5) + 0.0000070\,(t-5)^2$
500	$v_t = v_{t=5} + 0.000135\,(t-5) + 0.0000050\,(t-5)^2$
600	$v_t = v_{t=5} + 0.000161\,(t-5) + 0.0000042\,(t-5)^2$
700	$v_t = v_{t=5} + 0.000193\,(t-5) + 0.0000030\,(t-5)^2$
800	$v_t = v_{t=5} + 0.000210\,(t-5) + 0.0000028\,(t-5)^2$
900	$v_t = v_{t=5} + 0.000212\,(t-5) + 0.0000036\,(t-5)^2$

Temperaturintervall 20—40°

1	$v_t = v_{t=20} + 0.000217\,(t-20) + 0.0000039\,(t-20)^2$
50	$v_t = v_{t=20} + 0.000213\,(t-20) + 0.0000044\,(t-20)^2$
100	$v_t = v_{t=20} + 0.000223\,(t-20) + 0.0000041\,(t-20)^2$
200	$v_t = v_{t=20} + 0.000237\,(t-20) + 0.0000036\,(t-20)^2$
300	$v_t = v_{t=20} + 0.000246\,(t-20) + 0.0000036\,(t-20)^2$
400	$v_t = v_{t=20} + 0.000260\,(t-20) + 0.0000032\,(t-20)^2$
500	$v_t = v_{t=20} + 0.000268\,(t-20) + 0.0000032\,(t-20)^2$
600	$v_t = v_{t=20} + 0.000284\,(t-20) + 0.0000026\,(t-20)^2$
700	$v_t = v_{t=20} + 0.000291\,(t-20) + 0.0000025\,(t-20)^2$
800	$v_t = v_{t=20} + 0.000308\,(t-20) + 0.0000019\,(t-20)^2$
900	$v_t = v_{t=20} + 0.000300\,(t-20) + 0.0000025\,(t-20)^2$
1000	$v_t = v_{t=20} + 0.000304\,(t-20) + 0.0000026\,(t-20)^2$

Temperaturintervall 50—70°

1	$v_t = v_{t=50} + 0.000461\,(t-50) + 0.0000034\,(t-50)^2$
50	$v_t = v_{t=50} + 0.000452\,(t-50) + 0.0000037\,(t-50)^2$
100	$v_t = v_{t=50} + 0.000454\,(t-50) + 0.0000033\,(t-50)^2$
200	$v_t = v_{t=50} + 0.000450\,(t-50) + 0.0000031\,(t-50)^2$
300	$v_t = v_{t=50} + 0.000455\,(t-50) + 0.0000025\,(t-50)^2$
400	$v_t = v_{t=50} + 0.000449\,(t-50) + 0.0000026\,(t-50)^2$
500	$v_t = v_{t=50} + 0.000456\,(t-50) + 0.0000021\,(t-50)^2$
600	$v_t = v_{t=50} + 0.000459\,(t-50) + 0.0000019\,(t-50)^2$
700	$v_t = v_{t=50} + 0.000446\,(t-50) + 0.0000023\,(t-50)^2$
800	$v_t = v_{t=50} + 0.000450\,(t-50) + 0.0000020\,(t-50)^2$
900	$v_t = v_{t=50} + 0.000450\,(t-50) + 0.0000018\,(t-50)^2$
1000	$v_t = v_{t=50} + 0.000441\,(t-50) + 0.0000020\,(t-50)^2$

Um $\frac{d^2v}{dT^2} = 2b$ in Abhängigkeit vom Drucke p darzustellen, wurden die Werte $2b$ für die Temperaturen 5°, 20° und 50° graphisch in Abhängigkeit von p dargestellt. Diese Abhängigkeit

kann bei Berücksichtigung der Fehlerhaftigkeit von b durch folgende lineare Ausdrücke wiedergegeben werden:

$$t = 5^0; \quad \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p = 142 \times 10^{-7} - 88 \times 10^{-10} p$$

$$t = 20^0; \quad \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p = 84 \times 10^{-7} - 46 \times 10^{-10} p$$

$$t = 50^0; \quad \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p = 68 \times 10^{-7} - 38 \times 10^{-10} p\,.$$

C_p ist die Wärmekapazität eines kg Wasser, gemessen in mechanischem Maß (kg-m), dementsprechend ist auch p in kg pro Quadratmeter zu messen. Bedeutet c_p die Wärmekapazität eines kg Wasser in kalorischem Maß, und wird p in Atmosphären gemessen, so ist

$$\left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T = \left(\frac{dC_p}{dp}\right)_T \frac{10333}{424000} \quad \text{und} \quad \left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T = -T\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p \frac{10333}{424000}\,.$$

Werden obige Werte von $\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p$ in letztere Gleichung eingeführt, so erhält man

$$t = 5^0; \quad \left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T = -979 \times 10^{-7} + 607 \times 10^{-10} p$$

$$t = 20^0; \quad \left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T = -620 \times 10^{-7} + 340 \times 10^{-10} p$$

$$t = 50^0; \quad \left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T = -552 \times 10^{-7} + 308 \times 10^{-10} p.$$

Nach Integration dieser Gleichungen erhält man

$$t = 5^0; \quad c_p = c_{p=0} - 979 \times 10^{-7} p + 303 \times 10^{-10} p^2 \qquad (4$$

$$t = 20^0; \quad c_p = c_{p=0} - 620 \times 10^{-7} p + 170 \times 10^{-10} p^2 \qquad (5$$

$$t = 50^0; \quad c_p = c_{p=0} - 552 \times 10^{-7} p + 154 \times 10^{-10} p^2 \qquad (6$$

interpoliert für $t = 18^0$

$$c_p = c_{p=0} - 644 \times 10^{-7} p + 188 \times 10^{-10} p^2\,. \qquad (7$$

Die obigen Gleichungen sind aus den Beobachtungen über die Ausdehnung des Wassers bis 1000 Atmosphären abgeleitet läßt man dieselben auch für höhere Drucke gelten, so würde

folgen, daß das Minimum von c_p für 5° bei 1600 Atmosphären, für 20° bei 1820 Atmosphären und für 50° bei 1792 Atmospären liegt. Eine Extrapolation über diesen Wert hinaus dürfte aber nicht gestattet sein, da dieselbe zu negativen Werten von $\frac{d^2 v}{d t^2}$ führen würde und dieser Wechsel des Vorzeichens nicht erwiesen ist.

In Fig. 17 (S. 125) ist für 18° die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Wassers vom äußeren Drucke graphisch dargestellt.

b) Die Wärmekapazität des gelösten Stoffes.

Wenn eine Lösung so verdünnt ist, daß die Moleküle des gelösten Stoffes keine erhebliche Wechselwirkung aufeinander ausüben, so setzen wir die Wärmekapazität des gelösten Stoffes gleich der im gasförmigen Zustande bei konstantem Volumen. Diese Annahme wird ihre Begründung in der Übereinstimmung der unter dieser Annahme berechneten mit den gefundenen Wärmekapazitäten der Lösungen finden.

Ist also die spezifische Wärme der gelösten Substanz gleich derjenigen, die ihr im gasförmigen Zustande bei konstantem Volumen zukommt, so können die spezifischen Wärmen der Haloïdsalze in verdünnten Lösungen bei voller Dissoziation des Salzes oder der Haloïdwasserstoffsäure genau, für konzentriertere Lösungen annähernd ermittelt werden. Da die Ionen dieser Salze einatomige Moleküle sind, so gilt für sie die Beziehung $c_p = c_v \times 1.667$, und da der Unterschied der molekularen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen 1.98 Kal. ist, $M(c_p - c_v) = 1.98$, so folgt für die Atomwärme des elementaren Ions bei konstantem Volumen $M c_v = 2.97$ Kal. Wir werden in unsere späteren Rechnungen den abgerundeten Wert 3 Kal. pro Grammatom Ion einführen.

Schwieriger ist es, die Wärmekapazität für Ionen, die aus mehreren Atomen bestehen, und für die nicht dissoziierte Substanz zu schätzen. Für einatomige Gase ist die Gesamtenergie derselben, ihre Wärmekapazität, gleich der lebendigen Kraft ihrer

Moleküle, und da nach Boltzmann bei festen Stoffen letztere gleich der halben Wärmekapazität ist, so muß für Stoffe mit einatomigen Molekeln die Wärmekapazität im gasförmigen Zustande die Hälfte der im festen betragen. Für Quecksilber trifft diese Beziehung nach L. Meyer[1] und Richarz[2] in der Tat zu. Dieselbe gilt aber auch, wie man aus einer Zusammenstellung von L. Meyer ersieht, für mehrere Stoffe, deren Molekeln zweiatomig sind. Nehmen wir an, daß c_v für den gelösten Stoff in einem bestimmten Verhältnis zur spezifischen Wärme desselben Stoffes im festen Zustande c_f steht und wählen folgenden konstanten Faktor als mittleren Wert der äußersten Grenzen 1 und 2 desselben, nämlich 1.5, $c_v \times 1.5 = c_f$, so wird der größtmögliche Fehler, der aus dieser Annahme folgt, auch wenn die Molekularwärme des festen Stoffes bis zu dem hohen Wert von 30 Kal. steigt, nur 7 Kal. betragen. Die spezifischen Wärmen fester Stoffe sind aber vielfach bestimmt oder nach den von H. Kopp gegebenen Regeln mit großer Annäherung an die Wirklichkeit zu berechnen. Durch jene Unsicherheit kann bei verdünnteren als Normallösungen der Fehler in der berechneten Wärmekapazität nicht größer als 0.5% ihres Betrages werden.

c) Vergleich der Theorie mit der Erfahrung.

Da nun die spezifische Wärme des Wassers in Abhängigkeit vom äußeren Druck und die spezifische Wärme des gelösten Stoffes bekannt sind, so kann die Wärmekapazität der Lösungen berechnet werden. Setzt man die in den folgenden Tabellen verzeichneten Werte von ΔK in die Formel (7) S. 118, welche die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Wassers bei 18° in Abhängigkeit vom äußeren Druck gibt, an Stelle des äußeren Druckes p ein, so erhält man die spezifischen Wärmen des Wassers $C_{\Delta K}$ in den verschiedenen Lösungen. Multipliziert man die spezifische Wärme $C_{\Delta K}$ mit der Menge des Wassers in der Lösung, so erhält man die Wärmekapazität desselben Q_L in der Lösung. Bezeichnet Q_g die Wärmekapazität von 1 Grammolekül des gelösten

[1] Moderne Theorien S. 109 (1876).

[2] *Wied. Ann.* **48**, (1893), 708.

Stoffes, das in n Grammolekülen Wasser gelöst ist, so ergibt sich die Wärmekapazität der Lösung Q_l,

$$Q_l = Q_g + Q_L.$$

Die so berechneten Wärmekapazitäten der Lösungen für verschiedene Konzentrationen sind im folgenden mit den von J. Thomsen[1] und Marignac[2] bei derselben Temperatur 18° gefundenen Wärmekapazitäten verglichen.

KCl

n	200	100	50	30	15
ΔK	130	260	507	801	1304
$C_{\Delta K}$	0.992	0.984	0.972	0.960	0.947
Q_L	3571	1772	875.0	518.7	255.6
Q_g	6	6	6	6	6
Q_l ber.	3577	1778	881.0	524.7	261.6
Q_l gef. Thomsen	3565	1775	881.0	522.6	262.4
Marignac		1777	880.0		
Δ	12	3	0	2	— 1

KBr

n	100	50	25
ΔK	278	610	1054
$C_{\Delta K}$	0.984	0.968	0.954
Q_L	1770	871	429.4
Q_g	6	6	6
Q_l ber.	1776	877	435.4
Q_l Marignac	1774	880	436.0
Δ	2	— 3	— 1

KJ

n	100	50	25
ΔK	333	796	1665
$C_{\Delta K}$	0.981	0.961	0.945
Q_L	1770	864.6	425.2
Q_g	6	6	6
Q_l ber.	1776	870.6	431.2
Q_l Marignac	1781	874	439
Δ	— 5	— 3	— 8

KNO_3

n	200	100	50
ΔK	186	372	847
$C_{\Delta K}$	0.989	0.979	0.959
Q_L	3559	1772	863.1
Q_g	17	17	17
Q_l ber.	3576	1789	880
Q_l Thomsen	3575	1791	902
Q_l Marignac		1793	901.5
Δ	1	— 2	— 22

KOH

n	200	100	50	30
ΔK	164	400	723	2312
$C_{\Delta K}$	0.990	0.977	0.963	0.944
Q_L	3564	1759	867	509.8
Q_g	7	7	7	7
Q_l ber.	3571	1766	874	517
Q_l Thomsen	3565	1770	876	522
Δ	6	— 4	— 2	— 5

[1] Thermochemische Untersuchungen. Bd. I, S. 54.

[2] *Ann. Chim. et Phys.* [5] 8 (1876), 410.

HCl

n	200	100	50	25	12.5
ΔK	86	180	350	652	1400
$C_{\Delta K}$	0.995	0.989	0.980	0.966	0.947
Q_L	3580	1780	882	434.7	213.0
Q_g	6	6	6	6	6
Q_l ber.	3586	1786	888	440.7	219.0
Q_l Thomsen	3561	1770	873		201.6
Q_l Marignac		1772	874	427.5	
Δ	25	16	15	13	18

HNO_3

n	200	100	50
ΔK	151	302	763
$C_{\Delta K}$	0.991	0.982	0.962
Q_L	3567	1768	865.7
Q_g	17	17	17
Q_l ber.	3584	1785	882.7
Q_l Thomsen	3597	1794	896
Q_l Marignac		1791	892
Δ	− 13	− 9	− 13

H_2SO_4 and Na_2SO_4

	H_2SO_4			Na_2SO_4		
n	200	100	50	200	100	50
ΔK	354	674	1500	387	709	1400
$C_{\Delta K}$	0.980	0.966	0.948	0.978	0.964	0.947
Q_L	3527	1739	853	3521	1735	852
Q_g	21	21	21	22	22	22
Q_l ber.	3548	1760	874	3543	1757	874
Q_l Thomsen	3595	1797	900	3574	1787	
Q_l Marignac	3604	1812	914	3583	1796	912
Δ	− 47	− 37	− 26	− 31	− 30	− 38

NaCl and $NaNO_3$

	NaCl				$NaNO_3$		
n	200	100	50	25	200	100	50
ΔK	183	342	665	1202	103	206	946
$C_{\Delta K}$	0.989	0.982	0.965	0.950	0.994	0·988	0.944
Q_L	3560	1768	869	427.4	3577	1778	850
Q_g	6	6	6	6	17	17	17
Q_l	3566	1774	875	433.4	3594	1795	867
Q_l Thomsen	3578	1781	892	447	3594	1791	904
Q_l Marignac		1783	889	445.5		1799	908
Δ	− 12	− 7	− 17	− 14	0	4	− 27

	NaOH				NH_3		
n	200	100	50	30	100	50	30
ΔK	278	466	854	1253	82	167	277
$C_{\Delta K}$	0.984	0.974	0.959	0.949	0.995	0.990	0.983
Q_L	3541	1753	863	512.4	1791	891	537
Q_g	7	7	7	7	7	7	7
Q_l ber.	3548	1760	870	519.4	1798	898	538
Q_l	3578	1781	885	533	1815	916	555
Δ	− 30	− 21	− 15	− 14	− 17	− 18	− 17

	$(NH_4)_2SO_4$			$MgSO_4$			
n	200	100	50	200	100	50	20
ΔK	266	478	785	275	467	799	1108
$C_{\Delta K}$	0.984	0.973	0.961	0.984	0.974	0.960	0.949
Q_L	3543	1752	865	3541	1753	864	341.8
Q_g	34	34	34	18	18	18	18
Q_l ber.	3577	1786	899	3559	1771	882	359.8
Q_l Thomsen	3579	1785	899	3541	1761	874	357
Q_l Marignac		1796	900		1776	886	
Δ	− 2	1	0	18	10	8	3

	$BaCl_2$		
n	200	100	50
ΔK	277	562	1114
$C_{\Delta K}$	0.984	0.970	0.952
Q_L	3541	1746	857
Q_g	9	9	9
Q_l ber.	3550	1755	866
Q_l Marignac	3551	1759	865
Δ	− 1	− 4	+ 1

Die prozentische Abweichung der berechneten von den gefundenen Wärmekapazitäten beträgt ohne Rücksicht auf das Vorzeichen derselben bei den Verdünnungen 200 H_2O 0.4%, bei 100 H_2O 0.5% und bei 90 H_2O 1.4%. Mit Ausschluß der besonders großen Abweichungen bei den Lösungen von NaCl, H_2SO_4, Na_2SO_4, NaOH und NH_3 beträgt der Unterschied zwischen beobachteten und berechneten Wärmekapazitäten bei der Verdünnung 200 H_2O 0.16%, bei 100 H_2O 0.24% und bei 50 H_2O 1.0%. Bei den verdünntesten Lösungen ist die Anzahl der negativen Differenzen fast gleich der der positiven, der Betrag der-

selben übersteigt die Größe des Beobachtungsfehlers $\pm 0.21\,\%$ kaum, demnach ist das Resultat des Vergleiches der Erfahrung mit der Theorie bei verdünnten Lösungen sehr befriedigend; man kann wohl kaum einen engeren Anschluß der Rechnung an die Beobachtung verlangen. Mit steigender Konzentration der Lösungen werden aber die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Wärmekapazitäten größer als die Fehler der Wärmekapazitätsbestimmungen, welche konstant $0.2\,\%$ der gesamten Wärmekapazität betragen; und zwar sind bei konzentrierteren Lösungen die berechneten Wärmekapazitäten fast durchweg kleiner als die gefundenen. In diesem Umstande hat man wohl kaum einen Einwand gegen die Theorie zu erblicken. Sind doch solche Fälle, in denen die Wärmekapazität der Lösung auch bei konstantem Volumen größer ist als die Summe der entsprechenden Wärmekapazitäten der Komponenten, längst bekannt (Alkohol und Wasser). Vielmehr hat man darin einen Haupterfolg der Untersuchung zu erblicken, daß durch diese Untersuchung jene Abweichungen, die darin bestanden, daß die Wärmekapazität der Lösungen kleiner erschien als die des in ihr enthaltenen Wassers, fast vollständig fortgeschafft sind. In allen Fällen ist diese Differenz sehr verringert, so daß bei Berücksichtigung des inneren Druckes in den Lösungen in der Hauptsache nur eine Art der Abweichung übrig bleibt, nämlich die, daß die Wärmekapazität der Lösungen größer ist als die Summe derjenigen der unvermischten Komponenten.

Jene noch übrig bleibenden Differenzen aus anderen Daten zu bestimmen, ist fürs erste nicht gut möglich, dieselbe sagt uns nur aus, daß bei der Erwärmung einer Lösung mehr innere Arbeit geleistet wird, als bei der Erwärmung des getrennten Lösungsmittels und gelösten Stoffes in Zuständen, die denjenigen, in welchen sie in der Lösung vorhanden sind, entsprechen. Nur in vier Fällen, bei den Lösungen von KCl, HCl, $(NH_4)_2SO_4$ und den verdünntesten Lösungen von $MgSO_4$, ist die Differenz zwischen den beobachteten Wärmekapazitäten und den berechneten negativ. Bei der Erwärmung dieser Lösungen wird also weniger innere Arbeit geleistet, als bei der der getrennten Komponenten, die

sich in Zuständen befinden, entsprechend dem in der Lösung. Vergleicht man die Vorzeichen der Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Wärmekapazitäten mit dem des Temperaturkoeffizienten von ΔK, so findet man, daß, wenn die berechnete Wärmekapazität größer ist als die gefundene, $\frac{d\Delta K}{dT}$ positiv ist, und im anderen Falle, daß $\frac{d\Delta K}{dT}$ negativ ist. Ob aber die Differenzen der beobachteten und berechneten Wärmekapazitäten proportional den $\frac{d\Delta K}{dT}$-Werten sind, läßt sich wegen der Kleinheit und dadurch bedingten Fehlerhaftigkeit sowohl jener als auch dieser am vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht entscheiden.

Um schließlich die Übereinstimmung zwischen der spezifischen Wärme des Lösungsmittels unter verschiedenen äußeren Drucken mit der spezifischen Wärme desselben in der Lösung unter verschiedenen inneren Drucken zu illustrieren, ist in Fig. 17 die spezifische Wärme des Wassers bei 18° in Abhängigkeit vom äußeren Druck p dargestellt, außerdem sind die spezifischen Wärmen des Wassers $c_{\Delta K}$ in den Lösungen von KCl, durch mit Kreisen umzogene Kreuze gekennzeichnet, für die betreffenden ΔK-Werte eingetragen. Die $c_{\Delta K}$-Werte sind gleich der gefundenen Wärmekapazität minus der Wärmekapazität des Gelösten dividiert durch die Wassermenge. Man sieht, daß in den KCl-Lösungen die spezifische Wärme des Wassers in der Tat mit

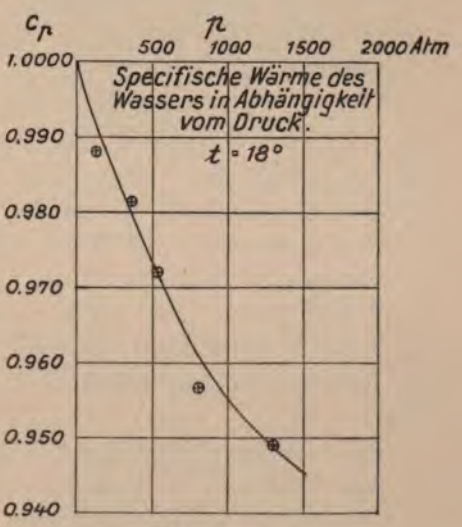


Fig. 17.

derjenigen des Wassers bei einem äußeren Druck, welcher gleich ist der Steigerung des inneren Druckes in der Lösung, bei der Auflösung des KCl, übereinstimmt.

2. Die Änderung der Wärmekapazität bei der Neutralisation.

J. Thomsen[1] hat gezeigt, daß die bei der Neutralisation von Natrium- oder Kaliumhydroxyd mit HCl, HNO_3 und H_2SO_4 entstandene Lösung eine größere Wärmekapazität besitzt, als die getrennten Lösungen vor der Neutralisation.

Vom Standpunkte der heutigen Lösungstheorie, die bekanntlich, das Lösungsmittel nicht berücksichtigend, die Gesamtänderungen von Eigenschaften bei der Auflösung und anderen Prozessen den Zustandsänderungen des gelösten Stoffes zuschreibt, müßte die Änderung der Wärmekapazität bei der Neutralisation in folgender Weise aufgefaßt werden. Gesetzt, die Base und die Säure, sowie das bei der Neutralisation entstehende Salz seien in der Lösung vollständig dissoziiert, dann ändert sich bekanntlich der Zustand des Kations der Base und des Anions der Säure bei der Neutralisation nicht, und die gesamte der Neutralisation entsprechende Zustandsänderung besteht einzig und allein in einer Vereinigung der Wasserstoff- und Hydroxylionen zu Wasser. Die Wärmekapazität eines Grammolekül Wasser beträgt 18 Kal.; besäßen 1 Grammolekül H- und HO-Ionen gar keine Kapazität für Wärme, so könnte die Wärmekapazität der Lösung, in der ein Grammolekül Salz aus Säure und Base entsteht, höchstens um 18 Kal. größer sein, als vor der Neutralisation. Nun beträgt aber in Wirklichkeit dieser Zuwachs für Fälle, in denen jene Bedingungen fast erfüllt sind, etwa das dreifache jenes Wertes.

Wie in zahlreichen anderen Fällen, so bleibt auch hier das Dilemma bestehen, so lange man die Wechselwirkung des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels vernachlässigt, so lange man stillschweigend oder ausdrücklich die Annahme macht, daß beim Lösungsvorgange das Lösungsmittel seinen Zustand nicht ändert.

---

[1] Thermochemische Untersuchungen. Bd. I, S. 54.

Man kommt aber aus dem Dilemma, wenn man die Binnendrucksänderungen während der Neutralisation berücksichtigt. Nimmt man je zwei Liter zweier halbnormaler Lösungen einer einwertigen starken Säure und Base und mischt dieselben, so fällt bei der Bildung von KCl der innere Druck bei der Neutralisation um ca. 150 Atmosphären, von 264 im Mittel bis 112. Durch diese Binnendrucksverminderung muß die Wärmekapazität der vier Liter Wasser zunehmen und zwar, wie sich aus der Gleichung (7) S. 118 berechnen läßt, bei 18° um 34 Kal. Andererseits nimmt die Wärmekapazität je eines Gramm-Äquivalents von H- und OH-Ionen beim Übergange in Wasser von 7 bis auf 18 Kal., also um 11 Kal. zu. Demnach wäre bei der Neutralisation eine Zunahme der Wärmekapazität jener Lösungsmengen von 45 Kal. zu erwarten.

Thomsen fand unter ähnlichen Bedingungen den Zuwachs der Wärmekapazität bei der Neutralisation von Kali- und Natronlauge mit Salzsäure und Salpetersäure im Mittel zu 38 Kal.

Folgende Tabelle gibt von der Übereinstimmung zwischen der berechneten und gefundenen Änderung der Wärmekapazität bei der Neutralisation von NaOH, KOH und NH_3 mit HCl und HNO_3 genauere Rechenschaft. Trotzdem die gefundenen und berechneten Wärmekapazitäten der Lösungen in manchen Fällen um 20 Kal. differieren, kompensieren sich diese Unterschiede schließlich bei einigen Fällen vollständig.

	Na		K		NH_4	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
ROH + 100 H_2O	1781	1760	1770	1766	1833	1816
HCl + 100 H_2O	1770	1786	1770	1786	1770	1786
Summe	3551	3546	3540	3552	3603	3602
RCl + 201 H_2O	3596	3584	3583	3595	3606	3606
Änderung bei der Neutralisation	+ 45	+ 38	+ 43	+ 43	+ 3	+ 4
ROH + 100 H_2O	1781	1760	1770	1766		
HNO_3 + 100 H_2O	1794	1785	1794	1785		
Summe	3575	3545	3564	3551		
RNO_3 + 201 H_2O	3612	3612	3593	3594		
Änderung bei der Neutralisation	+ 37	+ 67	+ 29	+ 43		

Schon vor längerer Zeit hat J. Thomsen auf den nahen Parallelismus zwischen den Änderungen der Wärmekapazitäten und den der Volumina von Lösungen hingewiesen. Er fand, daß bei der Neutralisation von Kali und Natronhydrat eine bedeutende Ausdehnung, der eine erhebliche Zunahme der Wärmekapazität entspricht, stattfindet, und daß bei der Neutralisation von Ammoniak mit Salzsäure und Salpetersäure eine geringe Kontraktion, welcher eine geringe Änderung der Wärmekapazität entspricht, eintritt.

Würde bei der Neutralisation sich nur der innere Druck ändern, so müßten die betreffenden Änderungen des Volumens und der Wärmekapazität einander proportional sein. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse aber nicht so einfach, sondern es findet auch eine Änderung des wahren Molekularvolumens der gelösten Stoffe und ihrer Wärmekapazitäten statt, was aus folgendem Vergleich der abgerundeten, gefundenen und berechneten Volumenänderungen und Wärmekapazitäten bei der Neutralisation von 1 Grammolekül einer Base der Formel ROH und des Ammoniaks mit einer starken Säure folgt.

	ROH	NH_3
Beobachtete Änderung des Volumens	+20	− 3 ccm
Änderung des Volumens des Lösungsmittels durch Änderung des inneren Drucks	+20	+ 8 „
Änderung des Molekularvolumens des gelösten Stoffes	0	−11 ccm
Beobachtete Änderung der Wärmekapazität	+40	± 0 Kal.
Änderung der Wärmekapazität des Lösungsmittels durch Änderung des inneren Drucks	+30	+20 „
Änderung der Wärmekapazität des gelösten Stoffes .	+10	−20 Kal.

Da die Änderungen des Volumens und der Wärmekapazität des gelösten Stoffes dasselbe Vorzeichen haben, so wird, trotzdem diese Änderungen eintreten, ein Parallelismus zwischen den Änderungen des Volumens und der Wärmekapazität bestehen bleiben.

Der Parallelismus zwischen Änderung der Wärmekapazität und der Volumen zeigt sich nach Thomsen aber nicht nur bei der Neutralisation, sondern ebenfalls beim Verdünnen von Lösungen. Nach Thomsen (Thermochemische Untersuchungen I, S. 54) sind die Volumina und die Wärmekapazitäten verdünnter

Lösungen stets geringer als die Summe der entsprechenden Werte der konzentrierten Lösung und der zur Verdünnung benutzten Wassermenge.

Diesen Erfahrungssatz kann man jetzt aus den Wärmeausdehnungen der Lösungen ableiten. Nimmt man gleiche Volumina v der Lösung und des Wassers, sei ferner der Binnendruck der ursprünglichen Lösung um ΔK_1, derjenige der Lösung, die beim Verdünnen entsteht, um ΔK_2 größer als der Binnendruck des Wassers, so ist die Volumenänderung bei der Verdünnung

$$\Delta v = \alpha v(\mu_{1.2}(\Delta K_1 - \Delta K_2) - \mu_{0.2}\Delta K_2).$$

Hier bedeutet $\mu_{1.2}$ den mittleren Kompressionskoeffizienten des Wassers zwischen den Grenzen des äußeren Druckes ΔK_1 und ΔK_2, $\mu_{0.2}$ bezieht sich auf die Grenzen des äußeren Druckes 0 und ΔK_2. α bedeutet einen Faktor, der kleiner als 1 ist, welcher von der Natur des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes abhängt, und welcher anzubringen ist, weil bei hohen inneren oder äußeren Drucken das Summationsgesetz der Volumina unter gleichen äußeren oder inneren Drucken nicht mehr zutrifft. α ist, wie die Erfahrung lehrt, innerhalb ziemlich großer Konzentrationsintervalle für eine bestimmte Kombination zweier Stoffe unabhängig von der Konzentration. Nun ist bei den von J. Thomsen in der Tabelle (l. c. S. 46—51) aufgeführten Stoffen $\Delta K_2 > \Delta K_1 - \Delta K_2$ und $\mu_{0.2} > \mu_{1.2}$, folglich wird bei der Mischung gleicher Volumina Lösung und Wasser immer Kontraktion eintreten.

Ebenso folgt aus den Wärmeausdehnungen der Lösungen der zweite Teil des Satzes Thomsens. Bedeuten $c_{\Delta K_1}$, $c_{\Delta K=0}$ und $c_{\Delta K_2}$ die spezifischen Wärmen der ursprünglichen Lösung, des Wassers und der bei der Verdünnung entstehenden Lösung, ferner n die Anzahl Grammoleküle Wasser in der ursprüglichen Lösung und Q_g die Wärmekapazität des gelösten Stoffes, von der wir voraussetzen, daß sich dieselbe während der Verdünnung nicht ändert, so ergibt sich

die Wärmekapazität der Lösung und des Wassers vor der Mischung $Q_g + n \times 18(c_{\Delta K_1} + c_{\Delta K=0})$
und die der Lösung nach der Mischung $Q_g + 2n \times 18\, c_{\Delta K_2}$.

Setzt man $c_{\Delta K_1} = c_{\Delta K=0} - \alpha \Delta K_1 + \beta \Delta K_1^2$ und $c_{\Delta K_2} = c_{\Delta K=0} - \alpha \Delta K_2 + \beta \Delta K_2^2$ und subtrahiert die Wärmekapazität der unvermischten Komponenten von der beim Mischen entstehenden Lösung, so findet man diese Differenz:

$$\Delta Q = \alpha(2 \Delta K_2 - \Delta K_1) + \beta(\Delta K_1^2 - 2 \Delta K_2^2).$$

Da der Erfahrung aus den Wärmeausdehnungen den Lösungen gemäß $2 \Delta K_2 > \Delta K_1$ ist, so folgt, daß beim Verdünnen nicht allzu konzentrierter Lösungen, bei denen das zweite Glied nicht größer als das erste wird, Abnahme der Wärmekapazität eintritt.

3. Die Änderungen der spezifischen Wärmen von Lösungen mit der Temperatur.

Vergleicht man die Temperaturänderung der spezifischen Wärmen einer Lösung mit der Temperaturänderung der spezifischen Wärme des Wassers, so ist zu erwarten, da gemäß den Formeln (4), (5) und (6) S. 118 die Temperaturänderung der spezifischen Wärme des Wassers unter einem höheren Druck größer ist als unter einem kleineren Druck, daß auch bei Lösungen diese Änderung größer sein wird als beim Wasser. Es müßten, wenn die spezifische Wärme des gelösten Stoffes sich mit der Temperatur nicht merklich ändert, die Temperaturänderungen der spezifischen Wärme einer Lösung unter dem Druck $p = 1$ und der des Wassers unter dem Druck $p = \Delta K + 1$ einander gleich sein.

Marignac[1] hat für die Lösungen von 20 Salzen den Unterschied zwischen der Änderung ihrer Wärmekapazität und der des Wassers mit der Temperatur bestimmt. Er fand diesen Unterschied sehr gering, so daß die Größe dieser Änderung stark von den Beobachtungsfehlern beeinflußt wird. Die von Marignac untersuchten Lösungen enthielten auf je 2 Grammoleküle eines Salzes, bestehend aus einwertigen Ionen, und auf je 1 Grammolekül eines Salzes, enthaltend ein zweiwertiges Ion, 200, 100 und 50 Grammoleküle Wasser. In solchen Lösungen ist der Binnendruck im Mittel

[1] *Ann. Chim. et Phys.* [5] 8 (1876), 420.

von dem des Wassers um 300, 600 und 1200 Atmosphären verschieden. Berechnet man für diese Drucke den Unterschied $c_{p=300} - c_{p=1}$, usw. bei 20° und den mittleren Wert von $c_{p=300} - c_{p=1}$ usw. zwischen 20° und 50°, so findet man, daß letzterer Wert größer ist als ersterer und zwar um so viel Prozent, als in folgender Zusammenstellung unter „ber." notiert ist. Vergleicht man hiermit, um wie viel das Mittel der von Marignac bestimmten Unterschiede zwischen der mittleren Wärmekapazität der Lösung und des reinen Wassers bei 35° größer ist als das Mittel derselben Differenzen bei 20°, so findet man die unter „gef." verzeichneten prozentischen Unterschiede.

1 oder 2 g-Mol. Salz	+ 200	100	50 g-Mol. Wasser
ΔK	300	600	1200 Atmosphären
ber.	+ 0.09 %	+ 0.13	+ 0.62 %
gef.	+ 0.11	+ 0.18	+ 0.30

Man ersieht, daß sich bei Berücksichtigung des erhöhten Binnendrucks in den Lösungen für die Änderung der spezifischen Wärme der Lösungen mit der Temperatur Werte ergeben, welche ihrer Größenordnung nach mit denen, welche eine peinlichst sorgfältige Beobachtung als die wahrscheinlichsten bezeichnet, übereinstimmen.

Es gilt also für die spezifischen Wärmen des Lösungsmittels c_p und der Lösung c'_p die Beziehung:

$$\left(\frac{d\,c_p}{d\,T}\right)_{p=\Delta K} = \left(\frac{d\,c'_p}{d\,T}\right)_{p=0}.$$

4. Die Temperaturänderungen bei adiabatischen Druckänderungen.

Die einem Körper zugeführte Wärme wird zur Steigerung der Temperatur desselben und zur Verrichtung äußerer Arbeit verwandt, diese Tatsache bringt die bekannte Gleichung:

$$d\,Q = C_p\,d\,T - T\,\frac{d_p\,v}{d\,T}\,d\,p \qquad (1)$$

zum Ausdruck.

Ändert man den Druck im betreffenden Körper, indem man während der Druckänderung keine Wärme in denselben hinein-,

noch herausläßt, so wird der Änderung von p eine Änderung von T folgen, die man leicht berechnen kann, da unter der gegebenen Bedingung $dQ = 0$ ist.

Bezeichnet man die an diese Bedingung gebundene Änderung von T mit dem Zeichen $d_Q T$, so giebt folgende Gleichung die Temperaturänderung nach einer adiabatischen Druckänderung dp

$$\frac{d_Q T}{dp} = \frac{T}{C_p} \frac{d_p v}{dT}. \tag{2}$$

Hier bedeutet C_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck, gemessen in mechanischem Maß und $\frac{d_p v}{dT}$ den Ausdehnungskoeffizienten der Gewichtseinheit.

Um die Änderung der Temperatur für die Änderung des Druckes von p_2 auf p_1 zu erfahren, hat man Gleichung (2) zu integrieren

$$\Delta_Q T = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T}{C_p} \frac{d_p v}{dT} dp. \tag{3}$$

Wenn C_p und $\frac{d_p v}{dT}$ als Funktionen des Druckes bekannt sind, so können die Temperaturänderungen $\Delta_Q T$ für beliebige Änderungen des Druckes berechnet werden.

Da für Lösungen die Beziehung

$$\left(\frac{d_p v}{dT}\right)_p \text{Lösung} = \left(\frac{d_p v}{dT}\right)_{\Delta K + p} \text{Lösungsmittel} \tag{4}$$

gilt, so genügt zur Berechnung der Temperaturänderungen der Lösungen nach adiabatischen Druckänderungen die Kenntnis der Abhängigkeit der Quotienten $\frac{d_p v}{dT}$ des Lösungsmittels, nur die Grenzen, zwischen denen man zu integrieren hat, werden andere. Wenn die Integrationsgrenzen für das Lösungsmittel die Druckwerte p_2 und p_1 sind, so hat man für eine Lösung, wenn der äußere Druck sich wieder von p_2 auf p_1 ändern soll, die Integrationsgrenzen $\Delta K + p_1$ und $\Delta K + p_2$ einzuführen.

Wenn die spezifische Wärme des Lösungsmittels C_p in Abhängigkeit vom äußeren Drucke bekannt ist, so kann man die spezifische Wärme der Lösung in erster Annäherung gleich C_{AK+p} setzen, und wenn man genauer rechnen will, an diesen Wert noch eine geringfügige Korrektion für die spezifische Wärme des gelösten Stoffes anbringen. Geht man von der im mechanischen Maß gemessenen spezifischen Wärme C_p zu der im kalorischen Maß gemessenen c_p über, so hat man, wenn E das mechanische Wärmeäquivalent bezeichnet, $C_p = E c_p$ zu setzen, und erhält für Lösungen den Ausdruck

$$\Delta_Q T = \int_{AK+p_1}^{AK+p_2} \frac{T}{E c_{AK+p}} \frac{d_p v}{d T}\, dp. \qquad (5)$$

Zur Ermittelung der Werte $\frac{T}{Ec}\frac{d_p v}{dT}$ für verschiedene Drucke wurden für die Temperaturen 0°, 10°, 15°, 20° und 30° die Quotienten $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ aus den Angaben von Amagat über die Volumen des Wassers gebildet, und durch die entsprechenden Werte von C_p, die sich mit Hilfe der Gleichungen (4), (5) und (6) (S. 118) berechnen lassen, dividiert. Multipliziert man diese Quotienten für 0° mit dem Quotienten $\frac{273 \times 10334}{424 \times 1000} = 6.65$, so erhält man die Werte $\frac{T}{Ec_p}\frac{\Delta_p v}{\Delta T}$ bei 0° für verschiedene Drucke. Diese Werte lassen sich in Abhängigkeit von p durch lineare Gleichungen wiedergeben. Integriert man diese Gleichungen von p bis $p = 0$, so erhält man für die $\Delta_Q T$-Werte folgende Gleichungen:

$t = 0°$; $\Delta_Q T = -0.00038\,p + 0.00000116\,p^2$ von 0—500 Atmospären und
$\Delta_Q T = +0.00089\,(p - 500) + 0.00000048\,(p-500)^2$ von 500—2000 Atmosphären

$t = 10°$; $\Delta_Q T = 0.00063\,p + 0.00000093\,p^2 - 0.0_6000145\,p^3$

$t = 15°$; $\Delta_Q T = 0.00122\,p + 0.00000054\,p^2 - 0.0_6000064\,p^3$

$t = 20°$; $\Delta_Q T = 0.00144\,p + 0.00000050\,p^2 - 0.0_6000052\,p^3$

$t = 30°$; $\Delta_Q T = 0.00222\,p + 0.00000030\,p^2 - 0.0_6000024\,p^3$.

In Fig. 18 sind die Temperaturänderungen $\Delta_Q t$ nach adiabatischer Steigerung des Druckes für die Temperaturen von 0°, 10°, 20° und 30° dargestellt, die betreffenden Temperaturänderungen sind mit Hilfe obiger Formeln berechnet.

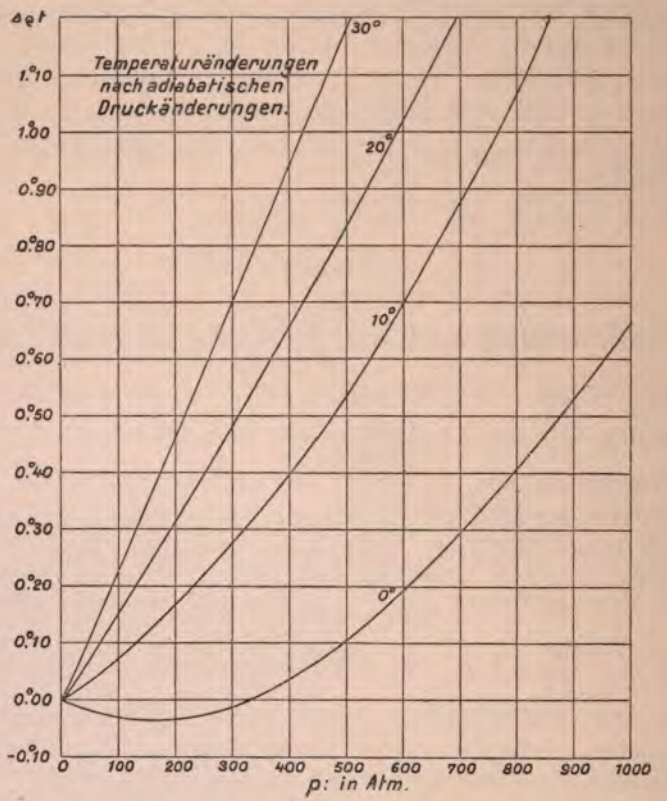


Fig. 18.

Die Kurven adiabatischer Temperaturänderungen haben folgende Bedeutung: steigert man plötzlich den Druck von 0 auf p Atmosphären, so kann man die dieser Drucksteigerung folgende Temperaturerhöhung derjenigen Kurve, die sich auf die Anfangstemperatur des Wassers bezieht, entnehmen. Steigert man den Druck von p_1 auf p_2, so gibt die Differenz der entsprechenden adiabatischen Temperaturänderungen $\Delta_Q t_2 - \Delta_Q t_1$ die jener Druck-

änderung entsprechende Temperaturänderung. Handelt es sich um Ermittelung der Differenz $\Delta_Q t_2 - \Delta_Q t_1$ für eine Lösung, deren ΔK-Wert bekannt ist, so hat man gemäß Gleichung (5) die Differenz der $\Delta_Q t$-Werte nicht für die Drucke p_1 und p_2, sondern für die Drucke $\Delta K + p_1$ und $\Delta K + p_2$ zu nehmen.

Um die Forderungen der Theorie an der Erfahrung zu prüfen, habe ich mit K. Rogóyski[1] die Temperaturänderungen für einige Lösungen nach plötzlicher Entspannung derselben gemessen. Zu diesem Zwecke wurde die Anwendung der üblichen thermometrischen Apparate umgangen, weil nach plötzlicher Druckänderung deren Temperatur von der Temperatur der Lösung sich immer unterscheiden würde; ist aber zwischen beiden der Ausgleich der Temperatur eingetreten, so haben sich auch die Temperaturen der Lösung und der Umgebung schon teilweise ausgeglichen, es kann also auf diesem Wege die Temperatur nach der Entspannung nicht exakt ermittelt werden. Bestimmt man aber den elektrischen Widerstand der Lösung gleich nach Entspannung desselben und nach etwa 20 Minuten, während die Temperatur der Umgebung möglichst konstant erhalten wurde, so kann aus der Differenz dieser beiden Widerstände und dem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes der Lösung die Temperaturänderung bei der adiabatischen Entspannung berechnet werden. Die so gefundenen Temperaturänderungen stimmen mit den nach Formel (5) berechneten, wie man aus folgender Tabelle ersieht, recht befriedigend überein.

Adiabatische Temperaturänderungen $\Delta_Q T$ bei 0°.

KCl	0.747% ΔK 45 Atm.			7.11% ΔK 437			19.43% ΔK 1170		
p	ber.	gef.		ber.	gef.		ber.	gef.	
101	+0.014	−0.07	−9	−0.08	−0.05	3	−0.16	−0.21	− 5
200	+0.003	−0.05	−6	−0.17	−0.16	1	−0.32	−0.39	− 7
300	−0.02	−0.11	−9	−0.28	−0.26	2	−0.50	−0.60	−10
400	−0.07	−0.12	−5	−0.40	−0.44	5	−0.64	−0.72	− 8
498	−0.15	−0.15	0	−0.52	−0.55	3	−1.03	−0.96	7

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **20** (1896), 1.

Adiabatische Temperaturänderungen $\Delta_Q T$ bei 0°.

(Fortsetzung.)

NaCl	5.63%	ΔK 613 Atm.		10.68%	ΔK 1124	
p	ber.	gef.		ber.	gef.	
101	−0.10	−0.10	0	−0.15	−0.21	−4
200	−0.22	−0.15	7	−0.32	−0.34	−2
300	−0.34	−0.24	10	−0.49	−0.49	0
400	−0.48	−0.42	6	−0.67	−0.67	0
498	−0.62	−0.55	7	−0.86	−0.79	7

5. Die Verdünnungswärmen.

Den Akt der Auflösung kann man in Analogie mit der Verdampfung (des zu lösenden Stoffes im Lösungsmittel) setzen. Dementsprechend würde die Lösungswärme gleich sein der Summe der Verdampfungswärme des gelösten Stoffes und der Kompressionswärme, welche durch Steigerung des inneren Druckes im Lösungsmittel vom Werte K auf den Wert $K + \Delta K$ entsteht. Der Betrag jener Verdampfungswärme kann nicht ermittelt werden, aber betreffs ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen kann man zu einem bestimmten Resultat gelangen, aus dessen Vergleich mit der Erfahrung die Existenz von Kräften, welche zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel wirken, folgt.

Der Energieinhalt eines idealen Gases ist vom Volumen desselben unabhängig, deshalb müßte auch die Verdampfungswärme bei der Verdampfung ins Lösungsmittel hinein von einem gewissen Werte des Volumens der Lösung zu größeren Volumen hin unabhängig vom Volumen sein.

Nun haben aber die Untersuchungen von Ed. v. Stakelberg[1] erwiesen, daß diese Forderung der Theorie der verdünnten Lösungen nicht erfüllt ist. Die Lösungswärme wächst mit steigender Verdünnung, die Verdünnungswärme strebt also einem endlichen Grenzwerte, nicht dem Nullwerte, zu. Hieraus muß mit E. v. Stakelberg geschlossen werden, daß die von Th. Evan[2] versuchte Zurückführung der Verdünnungswärmen auf eine Ar-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **20** (1896), 159 und **26** (1898), 533.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **14** (1894), 148.

beitsleistung gegen die anziehenden Kräfte der Moleküle des gelösten Stoffes und die von E. Petersen[1] für schwacheElektrolyte versuchte Identifizierung der Verdünnungswärme mit der Dissoziationswärme bei der Ionisierung nicht hinreichen, um dieses Verhalten der Verdünnungswärmen zu erklären.

Berechnet man aus den Änderungen des inneren Druckes der Lösungen die adiabatischen Kompressionswärmen bei der Verdünnung der Lösungen, so erhält man in den Fällen, wo die von Evan und Petersen berücksichtigten Glieder zu vernachlässigen sind, Werte, welche mit den beobachteten Verdünnungswärmen befriedigend übereinstimmen.

Schließlich ist die Temperatur-Abhängigkeit der Kompressionswärmen des Wassers, welche die Werte der Verdünnungswärmen von Lösungen in Wasser bestimmen, eine so spezifische, daß man in dem sonst unverständlichen Auftreten dieser Temperaturabhängigkeit bei den Verdünnungswärmen einen nicht zu unterschätzenden Hinweis über den Ursprung des Hauptgliedes der Verdünnungswärmen erhält.

Die von Evan berücksichtigte gegenseitige Einwirkung der Moleküle des gelösten Stoffes nimmt umgekehrt mit dem Quadrate der Konzentration ab, sie muß also mit wachsender Verdünnung bald verschwinden. Die Wirkung der Dissoziationswärme tritt fast nur bei schwachen Elektrolyten zutage. Deshalb muß das die Wirkung der inneren Druckänderung bei der Verdünnung wiedergebende Glied jene Glieder bei verdünnten Lösungen von Nichtelektrolyten und stark dissozierten Elektrolyten bei weitem übertreffen.

Verdünnt man eine Lösung, welche auf 1 Grammolekül des gelösten Stoffes N_1 Grammoleküle des Lösungsmittels enthält, durch Zusatz von $N_2 - N_1$ Grammolekülen Lösungsmittel auf den Gehalt an N_2 Grammolekülen Lösungsmittel, so fällt der Druck von $K + \Delta K_1$ auf $K + \Delta K_2$, wobei die Wärmemenge $18 \cdot N_1 \cdot \Delta_Q t'$ absorbiert wird, und der innere Druck im zugesetzten Lösungsmittel steigt um ΔK_2, wodurch die Wärmemenge $18 (N_2 - N_1) \Delta_Q t''$ frei wird.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, S. 174.

Da es sich um verdünnte Lösungen handelt, so kann die spezifische Wärme derselben gleich 1 gesetzt werden. Man erhält also für den Wärmeeffekt, verursacht durch Änderung des inneren Druckes bei der Verdünnung

$$Q_{N_1}^{N_2} = 18\,[N_2\,\Delta_Q t'' - N_1\,(\Delta_Q t'' + \Delta_Q t')]. \qquad (1)$$

Hier bedeuten $\Delta_Q t'$ und $\Delta_Q t''$ die Temperaturänderungen bei adiabatischer Änderung des inneren Druckes von $K + \Delta K_1$ auf $K + \Delta K_2$ und von K auf $K + \Delta K_2$; bezeichnet man mit $\Delta_Q t_2$ und $\Delta_Q t_1$ die adiabatischen Temperaturänderungen nach Änderungeu des inneren Druckes im Lösungsmittel vom Drucke K um ΔK_1 und ΔK_2, so ist

$$Q_{N_1}^{N_2} = 18\,[N_2\,\Delta_Q t_2 - N_1\,\Delta_Q t_1]. \qquad (2)$$

Mit Hilfe der ΔK-Werte kann man nach der im Kapitel X. 4. gegebenen Methode die $\Delta_Q t$-Werte berechnen und dann die den Änderungen des inneren Druckes entsprechenden Wärmetönungen aus Gleichung (2) erhalten. Vergleicht man die so erhaltenen Werte mit den direkt gefundenen Verdünnungswärmen für NaCl- und KCl-Lösungen, so findet man eine gute Übereinstimmung.

NaCl

Temperatur 18°

N	ΔK	Δt_a	$N\Delta t$	$Q_{N_1}^{N_2}$ ber.	$Q_{N_1}^{N_2}$ gef.
200	160	0.228	45.6		
				67	50
100	330	0.493	49.3		
				72	96
50	640	1.05	52.5		
				180	178
25	1320	2.53	63.3		

Temperatur 0°

200	160	− 0.029	− 6		
				126	166
100	330	+ 0.010	+ 1		
				216	233
50	640	+ 0.234	+11.7		
				306	296
25	1320	+ 1.16	+29		

KCl

Temperatur 0°

200	130	− 0.027	− 5.4		
				65	97
100	260	− 0.018	− 1.8		
				126	208
50	507	+ 0.106	+ 5.3		
				185	253
25	970	+ 0.625	+15.6		

Betreffs der Verdünnungswärme der Lösungen von Rohrzucker hat E. v. Stakelberg gezeigt, daß man bei Berücksichtigung des von Evan berechneten Gliedes und der Kompressionswärmen durch Änderungen des inneren Druckes zu den Werten bei 18° Q_{25}^{100} ber. — 202, Q_{25}^{100} gef. — 180 und Q_{100}^{200} ber. — 44, Q_{100}^{200} gef. — 47, gelangt.

Berücksichtigt man die Abhängigkeit der Temperaturänderungen nach adiabatischen Drucksänderungen (Fig. 18), so sieht man, daß mit steigender Temperatur dieselben fast linear von der Druckänderung abhängen und daß, wenn ΔK sich proportional der Konzentration ändert, die Summe der beiden Kompressionswärmen mit steigender Temperatur sich dem Nullwert nähert. Das durch die Kompressionswärmen bestimmte Glied der Verdünnungswärme nimmt also für die Lösungen im Wasser mit steigender Temperatur ab. Da bei den übrigen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers die Abhängigkeit der Temperaturänderungen $\Delta_Q t$ vom Drucke schon zwischen 0° bis 30° eine nahezu lineare ist, so muß die Verdünnungswärme der Lösungen im Wasser zwischen 0° und 10° eine abnorm große sein.

Man darf also behaupten, daß erst durch Berücksichtigung der Änderungen des inneren Druckes beim Verdünnen die Abhängigkeit der Verdünnungswärme von der Temperatur und der Konzentration verständlich wird, und daß alle Theorien, welche keine Wechselwirkung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel annehmen, den Tatsachen nicht gerecht werden können.

6. Die Änderung des Energieinhaltes der Lösungen bei Änderung der Temperatur und des Druckes.

Auf Grund der Erfahrungen über die spezifische Wärme der Lösungen ergeben sich für die Änderungen ihres Energieinhaltes bei Änderungen der Temperatur und des Druckes Regeln, welche den Regeln über die entsprechenden Änderungen des Volumens der Lösungen ganz analog sind, sich aber doch in einem Punkte von diesen unterscheiden.

Es ergab sich, daß die spezifische Wärme c_p des Lösungsmittels unter dem äußeren Drucke $p = \Delta K$ gleich ist der spezifischen Wärme c'_p des in der Lösung unter dem äußeren Drucke $p = 0$ enthaltenen Lösungsmittels

$$c'_{p=0} = c_{p=\Delta K}. \tag{1}$$

Bezeichnen U' und U den Energieinhalt des Lösungsmittels in der Lösung und den des freien Lösungsmittels, so gibt nachfolgende Gleichung (2) die durch Gleichung (1) dargestellte Erfahrung wieder, und Gleichung (3) wird durch die Erfahrung, daß U'_p sich mit dem inneren Drucke der Lösung so ändert, wie U mit dem äußeren Drucke, begründet.

$$\frac{d_p U'_{p=0}}{dT} = \frac{d_p U_{p=\Delta K}}{dT} \tag{2}$$

$$\frac{d_T U'_p}{dT} = \frac{d_T U_{p=\Delta K}}{dp}. \tag{3}$$

Man sieht, daß zwischen den Regeln über die Änderung der Energie und des Volumens eine weitgehende formale Analogie besteht. Man braucht in (2) und (3) nur U' und U durch V' und V ersetzen, und die Gleichungen gelten dann für die Volumenänderungen. Doch während V' das Gesamtvolumen der Lösung bedeutet, bezeichnet U' nur den Energieinhalt eines Teiles der Lösung, den des Lösungsmittels. Für Normallösungen einfach konstituierter Stoffe würde, wenn man U' als den Energieinhalt der gesamten Lösung betrachtet, nur ein Fehler von 0.07% für U' durch diese Verwechselung folgen, und dieser Fehler würde proportional der Konzentration zunehmen. Immerhin existiert hier ein prinzipieller Unterschied. Während zur Beschreibung der Änderungen des Energieinhaltes es notwendig ist, die Änderungen des Energieinhaltes des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels zu sondern, ist eine solche Unterscheidung zur Darstellung der Änderungen des Volumens entbehrlich.

Ferner ist nicht außer acht zu lassen, daß zur Berechnung der Energieänderungen der Weg, auf dem dieselben sich vollziehen sollen, vorgeschrieben sein muß, doch hängen diese Ände-

rungen sämtlich mit den Änderungen des Volumens zusammen und können daher aus den Regeln über diese, ebenso wie die adiabatischen Temperaturänderungen, die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen usw., abgeleitet werden.

XI. Der Einfluß des Druckes auf die Eigenschaften der Lösungen.

Für das Volumen der Lösungen gilt die Regel, daß bei gleichen inneren Drucken die durch Temperatur- und Druckänderung hervorgerufenen Änderungen des Volumens zweier Lösungen verschiedener Konzentration einander gleich sind, wenn ihre inneren Drucke gleich sind. Es liegt nahe, diese Regel auch auf andere Eigenschaften der Lösungen zu übertragen. Wenn diese Regel streng gelten würde, so könnten die ΔK-Werte der Lösungen auch aus den Isothermen anderer Eigenschaften abgeleitet werden, und die Eigenschaften in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration könnten von dem Gliede, das durch die Änderung des inneren Druckes bedingt wird, befreit werden.

Die diesbezüglichen Methoden werden wohl am besten für einen idealen Fall, indem wir zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel nicht unterscheiden, demonstriert. Wir nehmen also in erster Annäherung an, daß die fingierte Eigenschaft für das Lösungsmittel und den gelösten Stoff in der Lösung identisch ist und daß die Änderungen der Eigenschaft bei Änderung der Temperatur und des Druckes für beide Lösungskomponenten dieselben sind. Ferner gelte für die Lösungen verschiedener Konzentration die Gleichheit der Eigenschaftsänderungen für gleiche Druck- respektive Temperaturänderungen, wenn die Bedingung der Gleichheit der inneren Drucke in den Lösungen erfüllt ist.

Dann ist die betreffende Eigenschaft E nur vom inneren Drucke in der Lösung abhängig, da die Wirkung einer Konzentrationsänderung durch die einer Änderung des inneren Druckes ΔK wiedergegeben werden kann. Der Druckeinfluß bei

konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration und dem äußeren Drucke kann durch Gleichungen der Form

$$\frac{dE}{dp} = f(\Delta K + p) \tag{1}$$

dargestellt werden.

Für zwei Lösungen von den Konzentrationen c_1 und c_2 werden die entsprechenden $\frac{dE_1}{dp}$- und $\frac{dE_2}{dp}$-Werte verschieden sein. Erhöht man aber auf der verdünnteren Lösung den äußeren Druck um Δp, so daß

$$\Delta K_2 = \Delta K_1 + \Delta p \tag{2}$$

wird, so muß der zweiten Voraussetzung gemäß

$$f(\Delta K_1 + \Delta p) = f(\Delta K_2) \tag{3}$$

sein.

Entwickelt man hier die linke Seite der Gleichung nach Taylors Reihe und vernachlässigt alle Glieder, welche höhere als die erste Potenz von Δp enthalten, so folgt:

$$f(\Delta K_1) + \frac{df(\Delta K_1)}{dp}\Delta p + \ldots = f(\Delta K_2)$$

oder

$$\Delta K_2 - \Delta K_1 = \frac{f(\Delta K_2) - f(\Delta K_1)}{\frac{df(\Delta K_1)}{dp}} . \tag{4}$$

Dividiert man die Gleichung durch die der Differenz $\Delta K_2 - \Delta K_1$ entsprechenden Konzentrationsdifferenz Δc, so erhält man

$$\frac{\Delta\Delta K}{\Delta c} = \frac{\frac{\Delta f(\Delta K)}{\Delta c}}{\frac{\Delta f(\Delta K)}{\Delta p}} . \tag{5}$$

Geht man von Differenzen zu Differentialen über und substituiert für $f(\Delta K)$

$$\frac{dE}{dp},$$

so ergibt sich

$$\frac{d\,\Delta K}{d\,c} = \frac{\dfrac{d^2 E}{dp\,dc}}{\dfrac{d^2 E}{dp^2}}. \qquad (6)$$

Gelingt es, wie bei den spezifischen Wärmen, für die betreffenden Eigenschaften den Einfluß des gelösten Stoffes durch Einführung einer begründeten Hypothese bis auf das durch die ΔK-Werte bedingte Glied zu eliminieren, so gelten für die Reste der Eigenschaftswerte die beiden Annahmen, auf deren Zulässigkeit die Gleichung (6) basiert, und man kann aus der Abhängigkeit des Druckeinflusses von der Konzentration und vom Drucke die Änderung des inneren Druckes mit der Konzentration berechnen.

Die geometrische Behandlung der Frage ist besonders einfach und führt zu anschaulichen Resultaten. Gesetzt die obigen Annahmen gelten.

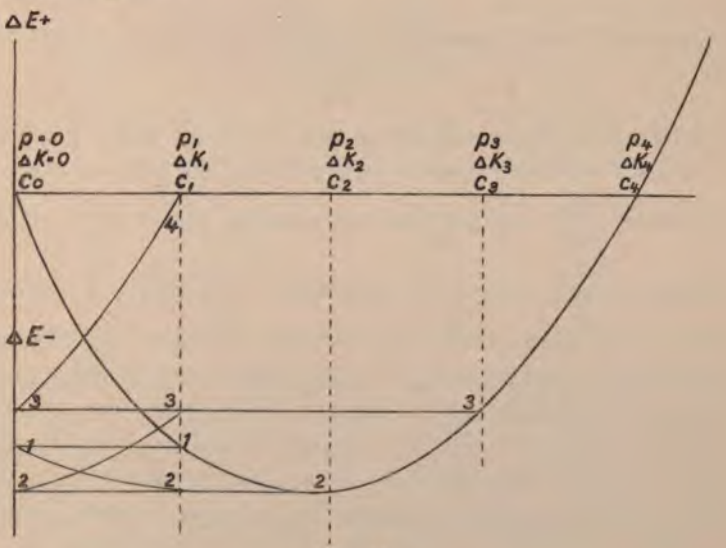


Fig. 19.

Die Kurve c_0 *1 2 3 4* (Fig. 19) stellt die Eigenschaft E des Lösungsmittels in Abhängigkeit vom äußeren Drucke p bei kon-

stanter Temperatur dar, und die Kurven *1 2*, *2 3* und *3 4* geben die Abhängigkeit dieser Eigenschaft für die Lösungen der Konzentrationen c_1, c_2 und c_3 mit den ΔK-Werten ΔK_1, ΔK_2 und ΔK_3 vom äußeren Drucke wieder. Der Einfachheit wegen möge ΔK sich proportional c ändern, dann können die c-, ΔK- und p-Werte auf einer äquidistanten Skala der Abszissenachse aufgetragen werden. Verschiebt man nun die Kurven *1 2*, *2 3* und *3 4* parallel sich selbst längst der Abszissenachse um die ΔK-Werte der Lösungen, denen sie angehören, also die Kurve *1 2* um den Wert ΔK_1, die Kurve *2 3* um den Wert ΔK_2 usw., so werden die verschobenen Kurvenstücke eine kontinuierliche Kurve bilden, wenn die Krümmungsradien an den Anfangs- und Endpunkten der Kurvenstücke *0 1*, *1 2*, *2 3* und *3 4*, also in den Punkten *1* und *1*, *2* und *2*, *3* und *3* usw. einander gleich sind.

Der Krümmungsradius ist durch den Ausdruck

$$\varrho = \frac{\sqrt{\left(1 + \left(\frac{dE}{dp}\right)^2\right)^3}}{\frac{d^2E}{dp^2}}$$

bestimmt, und da die ϱ-Werte in den Punkten *1* und *1* der Kurve *0 1* und *1 2* einander gleich sein müssen, so müssen auch die Quotienten $\frac{dE}{dp}$ in jenen Punkten einander gleich sein, und dasselbe muß auch betreffs der Quotienten $\frac{d^2E}{dp^2}$ gelten. Die inneren Drucke sind aber unter den äußeren Drucken, auf die sich die Punkte *1* und *1*, *2* und *2*, *3* und *3* beziehen, einander gleich. Damit also die Kurven, welche die Abhängigkeit der betreffenden Eigenschaft vom äußeren Drucke darstellen, nach Parallelverschiebung um die ΔK-Werte ihrer Lösungen einen kontinuierlichen Kurvenzug bilden, müssen bei gleichen inneren Drucken die ersten, zweiten und folgenden Differentialquotienten der betreffenden Eigenschaft nach dem äußeren Drucke gleich sein. Schließlich wird die durch Aneinanderreihung der Kurven des Druckeinflusses auf die Lösungen enstehende Kurve mit der Kurve,

welche die Druckabhängigkeit der betreffenden Eigenschaft für das Lösungsmittel darstellt, zusammenfallen.

1. Die Viskosität.

a) Der Einfluß des Druckes auf die Viskosität des Wassers.

Röntgen,[1] Warburg und Sachs[2] haben gezeigt, daß die Zähigkeit des Wassers mit steigendem Druck abnimmt, während die Zähigkeit anderer Flüssigkeiten mit steigendem Druck zunimmt. R. Cohen[3] hat diese Untersuchungen fortgesetzt und den Einfluß des Druckes auf die Ausflußzeit des Wassers aus einer Glaskapillare bei $+1^0$ und $+15^0$ bis 600 Atmosphären bestimmt. Bedeutet $T_{p=1}$ die Ausflußzeit des Wassers beim Druck einer Atmosphäre und T_p die Ausflußzeit beim Druck p Atmosphären, so ergeben sich folgende relative Änderungen der Ausflußzeiten.

Druckänderungen der Ausflußzeiten des Wassers nach R. Cohen.

$t = +1^0$		$t = +15^0$	
p Atm.	$\frac{T_{p=1} - T_p}{T_{p=1}}$	p Atm.	$\frac{T_{p=1} - T_p}{T_{p=1}}$
100	0.021	100	0.007
300	0.038	200	0.013
600	0.063	300	0.015
		400	0.021
		500	0.025

Da die Zähigkeit proportional der Ausflußzeit ist, so sind ihre relativen Änderungen einander gleich. Der direkt bestimmte relative Druckeinfluß auf die Zähigkeit des Wassers ist, wie aus folgendem Vergleich zu ersehen ist, gleich dem relativen Druckeinfluß auf die Ionenreibung. Nun kann dieser aus dem relativen

[1] W. C. Röntgen, *Wied. Ann.* **22** (1884), 510.
[2] E. Warburg u. J. Sachs, l. c. S. 518.
[3] R. Cohen, *Wied. Ann.* **45** (1892), 666.

Druckeinfluß des elektrischen Widerstandes einer Lösung abgeleitet werden und da die Messung des Druckeinflusses auf den elektrischen Widerstand einer Lösung über ein weites Druckintervall leicht auszuführen ist, so läßt sich auch die Zähigkeit des Wassers in Abhängigkeit vom Druck über ein weites Druckintervall berechnen.

Für die Lösung eines vollständig dissoziierten Elektrolyten ist der relative Druckeinfluß auf die Ionenreibung η gleich dem relativen Druckeinfluß auf den elektrischen Widerstand R minus dem relativen Druckeinfluß des Volumens v, es gilt also die Gleichung:

$$\frac{1}{\eta_{p=1}}\frac{\Delta\eta}{\Delta p} = \frac{1}{R_{p=1}}\frac{\Delta R}{\Delta p} - \frac{1}{v_{p=1}}\frac{\Delta v}{\Delta p}. \qquad (1)$$

Der relative Druckeinfluß auf den elektrischen Widerstand $\frac{\Delta R}{R_{p=1}}$ einer 0.1 normalen NaCl-Lösung wurde bestimmt,[1] die Werte $\frac{\Delta v}{v_{p=1}}$ können den Tabellen Amagats entnommen werden, man kann also den relativen Druckeinfluß auf die Ionenreibung η berechnen. In folgender Tabelle sind die Glieder der Gleichung (1) für 3 verschiedene Temperaturen und für Drucke bis zu 4000 kg pro 1 qcm verzeichnet.

	$t = 0.0°$			$t = 20.0°$		
p kg pro 1 qcm	$-\frac{\Delta R}{R_{p=1}}$	$-\frac{\Delta v}{v_{p=1}}$	$\frac{\Delta\eta}{\eta_{p=1}}$	$-\frac{\Delta R}{R_{p=1}}$	$-\frac{\Delta v}{v_{p=1}}$	$\frac{\Delta\eta}{\eta_{p=1}}$
500	0.075	0.023	− 0.052	0.044	0.021	− 0.023
1000	0.111	0.043	− 0.068	0.068	0.039	− 0.029
1500	0.131	0.059	− 0.071	0.082	0.055	− 0.027
2000	0.142	0.074	− 0.068	0.088	0.069	− 0.019
2500	0.146	0.088	− 0.058	0.090	0.082	− 0.008
3000	0.145	0.095	− 0.050	0.090	0.094	+ 0.004
3500	0.143	0.110	− 0.033	0.088	0.104	+ 0.016
4000	0.142	0.120	− 0.022	0.085	0.113	+ 0.028

[1] G. Tammann, *Wied. Ann.* **69** (1899), 770.

$t = 40{,}0°$

p kg pro 1 qcm	$-\frac{\Delta R}{R_{p=1}}$	$-\frac{\Delta v}{v_{p=1}}$	$\frac{\Delta \eta}{\eta_{p=1}}$
500	0.027	0.020	− 0.007
1000	0.042	0.038	− 0.004
1500	0.051	0.053	+ 0.002
2000	0.057	0.068	+ 0.011
2500	0.056	0.080	+ 0.024
3000	0.053	0.092	+ 0.039
3500	0.048	0.102	+ 0.054
4000	0.044	0.111	+ 0.067

In Fig. 20 sind die relativen Änderungen der Ionenreibung $\frac{\Delta \eta}{\eta_{p=1}}$ für 3 Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Die mit Kreisen umzogenen Kreuze geben die von Cohen bestimmten

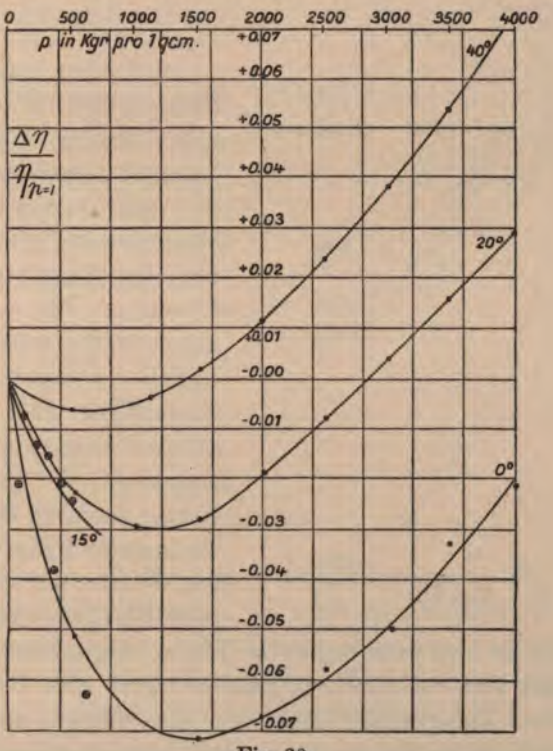


Fig. 20.

Werte der relativen Änderungen der Ausflußzeiten. Man sieht, daß die Abhängigkeit der Ionenreibung einer $^1/_{10}$ normalen NaCl-Lösung und die Abhängigkeit der Zähigkeit des Wassers vom Druck miteinander übereinstimmen, und wir sind somit über die Abhängigkeit der Zähigkeit des Wassers vom äußeren Druck orientiert. Diese Abhängigkeit ist eine ganz eigentümliche, wie Fig. 20 zu entnehmen ist.

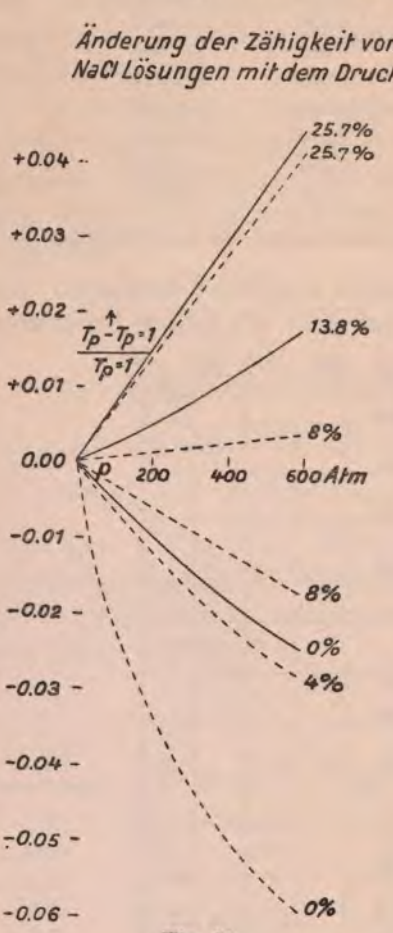


Fig. 21.

b) Einfluß der Drucke auf die Viskosität der NaCl-Lösungen.

R. Cohen hat auch den Druckeinfluß auf die Ausflußzeit T einiger Chlornatriumlösungen bestimmt und fand eine sehr merkwürdige Abhängigkeit des Druckeinflusses von der Konzentration der Lösungen. Mit wachsender Konzentration geht der Druckeinfluß von negativen in positive Werte über. Die Resultate Cohens sind in Fig. 21 dargestellt, die gestrichelten Kurven beziehen sich auf die Temperatur 2°, die ausgezogenen Kurven auf die Temperatur 14,5°, der Prozentgehalt der Lösung ist der entsprechenden Kurve beigeschrieben.

Verhält sich bei gleichem inneren Druck eine NaCl-Lösung betreffs ihrer Zähigkeitsänderung wie das Wasser, so läßt sich das Wesentliche im Verlauf der Kurven Cohens übersehen. Man

braucht nur die Zähigkeitsisothermen der NaCl-Lösungen, Fig. 21, in das Diagramm der Zähigkeitsisothermen des Wassers, Fig. 22, so einzutragen, daß der Anfangspunkt der Lösungsisotherme mit der Isotherme des Wassers in dem Punkte übereinstimmt, in welchem der ΔK-Wert der Lösung gleich dem Druck der Wasserisotherme ist. Gilt jener Satz streng, so müßten die mit Pfeilen

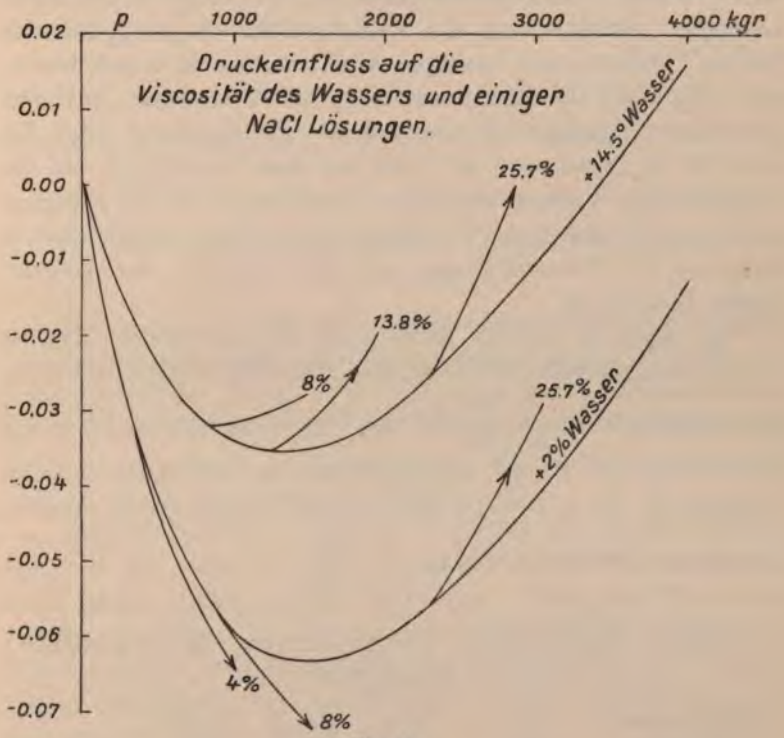


Fig. 22.

gekennzeichneten Stücke der Lösungsisothermen, Fig. 22, mit der Isotherme des Wassers, die sich auf dieselbe Temperatur bezieht, zusammenfallen. Man sieht, daß diese Forderung nicht genau erfüllt ist. Der Hauptgrund dieser Abweichungen liegt darin, daß der Unterschied im Druckeinfluß auf die partiellen Zähigkeiten des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels nicht be-

rücksichtigt worden ist. Doch ersieht man, daß das Wesentliche des Druckeinflusses auf die Zähigkeit von Lösungen sowohl betreffs Abhängigkeit von der Konzentration, als auch von der Temperatur durch den Satz, daß bei gleichen inneren Drucken die Druckänderungen der Zähigkeit des Wassers und seiner Lösungen annähernd gleich sind, wiedergegeben wird. Folgender mehr quantitative Vergleich des Druckeinflusses auf die Zähigkeit der NaCl-Lösungen mit dem auf die Zähigkeit des Wassers bei den inneren Drucken jener Lösungen lehrt, daß bis zur Konzentration von 15% NaCl die Übereinstimmung der gefundenen mit dem berechneten Druckeinfluß innerhalb der Fehlergrenzen liegt, daß aber für die Lösung mit 25% der aus dem Druckeinfluß auf die Zähigkeit des Wassers berechnete Druckeinfluß auf die Zähigkeit der Lösung kleiner ist, als der gefundene, was durch eine schnellere Zunahme des Druckeinflusses auf die Zähigkeit des gelösten Stoffes bedingt ist.

In folgender Tabelle findet man die ΔK-Werte der von Cohen untersuchten NaCl-Lösungen, dann die relative Änderung der Ausflußzeiten $\frac{1}{T_{p=1}} \frac{\Delta T}{\Delta p}$ für die Drucksteigerungen $\Delta p = 310$ und 620 kg pro 1 qcm und schließlich die den Isothermen des Wassers für die ΔK-Werte der Lösungen entnommenen relativen Änderungen der Ionenreibung $\frac{1}{\eta_{p=1}} \frac{\Delta \eta}{\Delta p}$.

Druckeinfluß auf die Zähigkeit von Chlornatriumlösungen.

Prozentgehalt		4%	8%	13.8%	25.7%	
ΔK in kg		444	887	1264	2345	
bei 0°	$\frac{1}{\eta_{p=1}} \frac{\Delta \eta}{\Delta p}$	—	− 0.012	− 0.005	+ 0.007	$\Delta p = 310$ kg.
bei + 2	$\frac{1}{T_{p=1}} \frac{\Delta T}{\Delta p}$	—	− 0.015	− 0.008	+ 0.021	
bei 20	$\frac{1}{\eta_{p=1}} \frac{\Delta \eta}{\Delta p}$	—	+ 0.000	+ 0.002	+ 0.007	
bei 14.5	$\frac{1}{T_{p=1}} \frac{\Delta T}{\Delta p}$	—	+ 0.002	+ 0.008	+ 0.022	

Druckeinfluß auf die Zähigkeit von Chlornatriumlösungen.

(Fortsetzung.)

Prozentgehalt			4 %	8 %	13.8 %	25.7 %	
ΔK in kg			444	887	1264	2345	
bei	0	$\frac{1}{\eta_{p=1}} \frac{\Delta\eta}{\Delta p}$	− 0.021	− 0.006	—	+ 0.016	Δp = 620 kg.
bei	+ 2	$\frac{1}{T_{p=1}} \frac{\Delta T}{\Delta p}$	− 0.028	− 0.007	—	+ 0.041	
bei	20	$\frac{1}{\eta_{p=1}} \frac{\Delta\eta}{\Delta p}$	+ 0.001	+ 0.007	—	+ 0.014	
bei	14.5	$\frac{1}{T_{p=1}} \frac{\Delta T}{\Delta p}$	+ 0.003	+ 0.017	—	+ 0.044	

c) Die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Konzentration der Lösungen.

Wenn die Zähigkeit des gelösten Stoffes sich von der Zähigkeit des Lösungsmittels nicht unterscheiden würde, so müßte die Abhängigkeit der Zähigkeit der Lösungen von der Konzentration mit der Zähigkeitsisotherme des Lösungsmittels übereinstimmen, wenn man an Stelle der Konzentration als unabhängige Variable die ΔK-Werte der Lösungen einführt.

Die Voraussetzung, daß die Zähigkeit des gelösten Stoffes sich von der Zähigkeit des Lösungsmittels nicht unterscheidet, kann natürlich nur zufällig erfüllt sein. Wenn dieselbe nahezu zutrifft, so werden die Isothermen der Zähigkeit des Wassers den Kurven, welche die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Konzentration darstellen, sehr ähnlich sein, da ΔK sich nahezu proportional der Konzentration ändert.

A. Sprung[1] hat für eine Reihe von Salzen die Abhängigkeit der Ausflußzeiten von der Konzentration festgestellt; aus seinen graphischen Darstellungen ersieht man sofort, daß die Abhängigkeit der Zähigkeiten und der diesen proportionalen Ausflußzeiten von der Konzentration der Abhängigkeit der Ausflußzeiten des

[1] *Pogg. Ann.* **159** (1876), 1.

Wassers vom äußeren Druck für die Lösungen von NH_4Cl, NH_4NO_3, NH_4Br, KJ, KBr, KNO_3 und KCl sehr ähnlich ist.

In Fig. 23 sind für 10°, 30° und 50° die Zähigkeitsisothermen der Lösungen von NH_4Cl, NH_4NO_3 und KJ in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt.

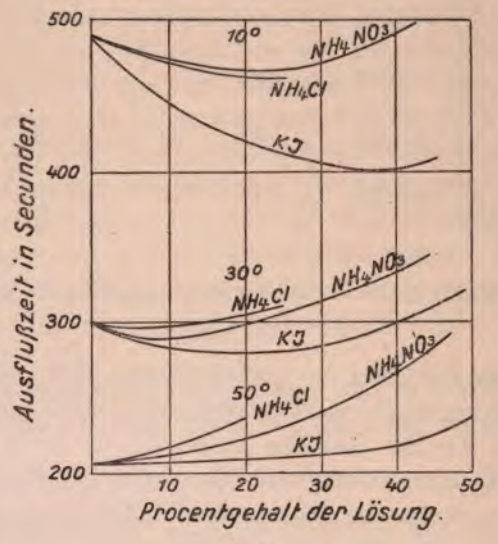


Fig. 23.

Wie bei den Zähigkeitsisothermen des Wassers findet man auch bei den Konzentrationskurven jener Salze Minima, und zwar liegen diese Minima bei ΔK-Werten, welche den Drucken der Minima der Zähigkeitsisothermen des Wassers entsprechen. So liegen auf den Konzentrationskurven für 10° die Minima bei folgenden Konzentrationen m, denen die beigeschriebenen ΔK-Werte entsprechen:

	m	ΔK
NH_4Cl	25	1018
NH_4NO_3	25	1670
KJ	54	2160
KBr	39	1600
KNO_3	18	1260
KCl	19	969
		1440

Im Mittel findet man das Minimum auf den Konzentrationskurven jener Salze beim ΔK-Wert von 1440 Atmosphären, während das Minimum auf der Zähigkeitsisotherme des Wassers für 10° bei 1350 Atmosphären liegt. Auch der Temperatureinfluß auf die Lage des Minimums ist bei den Konzentrationskurven derselbe wie bei den Zähigkeitsisothermen des Wassers, hier wie dort verschiebt sich das Minimum mit steigender Temperatur zu kleineren inneren Drucken und verschwindet schließlich zwischen 50 bis 60°.

Bei den Lösungen der Natrium-, Lithium-, Calciumsalze usw. findet sich auf den Konzentrationskurven das Minimum nicht, weil hier die Zähigkeit der gelösten Stoffe erheblich größer ist als die des Wassers. Stellt die Gerade, Fig. 24, die Abhängigkeit der partiellen Zähigkeit des gelösten Stoffes von der Konzentration m oder den ΔK-Werten der Lösung dar, und die Kurve T_w gebe die Abhängigkeit der partiellen Zähigkeit des Wassers in Abhängigkeit von den ΔK-Werten, so wird die Kurve ac, deren Ordinaten die Summe der Ordinaten der beiden Kurven T_g und T_w sind, die Abhängigkeit der Zähigkeit der Lösungen von ihren ΔK-Werten wiedergeben. Man sieht, daß ein Minimum auf der Kurve ac nicht auftreten kann, solange die Ungleichung

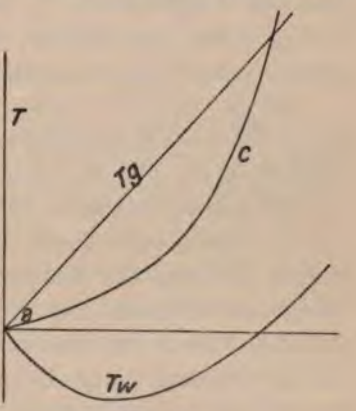


Fig. 24.

$$\frac{dT_g}{dm} > \frac{dT_w}{dp} \qquad \text{gilt.}$$

Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Minimum der T_w-Kurven zu kleineren Drucken, indem die T_w-Kurven sich zu Geraden strecken, infolgedessen muß auf den ac-Kurven die konvexe Krümmung mit steigender Temperatur abnehmen, was auch in der Tat an den von Sprung bestimmten Kurven für NaCl, $NaNO_3$, NaBr, NaJ usw. deutlich zu erkennen ist.

Für die Lösungen von KCl und NH_4Cl sind in den folgenden Tabellen die Ausflußzeiten der Lösung T_L mit den Zähigkeiten des Wasser bei gleichen inneren Drucken verglichen. Man sieht, daß für KCl bei 18° die aus den Bestimmungen von Grüneisen[1] abgeleiteten Werte $\frac{T_w - T_L}{T_w}$, mit den der Zähigkeitsisotherme des Wassers entnommenen Werten $\frac{\eta_{p=0} - \eta_{p=\Delta K}}{\eta_{p=0}}$ bis zur Konzentration der Normallösung $n_v = 1$ gut übereinstimmen.

Auch bei den NH_4Cl-Lösungen ist bei 20° bis zur 20%-Lösung eine gute Übereinstimmung zwischen den von Sprung gefundenen Ausflußzeiten T_L und den Ausflußzeiten des Wassers $T_{p=\Delta K}$ unter dem äußeren Druck, welcher dem ΔK-Wert der Lösung entspricht, zu konstatieren.

Bei 0° und 40° treten Abweichungen auf, die angenähert proportional der Konzentration wachsen und welche darauf zurückzuführen sind, daß die innere Reibung des gelösten NH_4Cl mit der Temperatur schneller zunimmt als die des Wassers.

Es dürfte wohl durch den Vergleich der Abhängigkeit der inneren Reibung der Lösungen von der Konzentration mit den Zähigkeitsisothermen des Wassers erwiesen sein, daß die in manchen Fällen auftretende Verminderung der inneren Reibung bei der Bildung einer Lösung nicht dem gelösten Stoff eigentümlich ist, sondern als eine Wirkung des inneren Druckes auf die innere Reibung des Wassers aufzufassen ist.

KCl $t = 18°$.

n_v	ΔK	$\frac{T_w - T_L}{T_w}$	$\frac{\eta_{p=0} - \eta_{p=\Delta K}}{\eta_{p=0}}$
0.1	57	− 0.002	− 0.002
0.2	114	− 0.004	− 0.004
0.5	286	− 0.010	− 0.012
1.0	573	− 0.018	− 0.022
1.46	836	− 0.012	− 0.025
3.42	2191	+ 0.014	− 0.015

[1] Wissenschaftl. Abhandl. der phys.-techn. Reichsanstalt. 4 (1905), 237.

NH_4Cl

Prozentgehalt		0.0	3.67	8.67	15.68	23.37
	ΔK	0	232	546	761	1134 Atm.
0°	T_L	649.2	613.8	582.9	554.2	539.4
	$T_{p=\Delta K}$		633.5	614.4	609.7	604.6
			− 19.7	− 31.5	− 55.5	− 65.2
20°	T_L	365.0	361.2	354.2	355.6	364.6
	$T_{p=\Delta K}$		361.1	356.4	355.5	354.8
			+ 0.1	− 2.2	+ 0.1	+ 9.8
40°	T_L	240.7	244.0	247.8	252.4	266.2
	$T_{p=\Delta K}$		239.0	239.1	239.4	240.1
			+ 5.0	+ 8.7	+ 13.0	+ 26.1

2. Das elektrische Leitvermögen.

a) Der Einfluß des Druckes auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung und der Natur des gelösten Elektrolyten.

Das Leitvermögen λ einer Lösung ist proportional der Anzahl Ionen in der Volumeneinheit und umgekehrt proportional der Ionenreibung. Durch Erhöhung des äußeren Druckes p auf einer Lösung wird: 1. das Volumen, v, der Lösung verkleinert und hierdurch die Zahl der Ionen in der Volumeneinheit, die Konzentration, vermehrt; 2. wird durch Erhöhung des Druckes die Viskosität, η, geändert und damit auch die in gleichem Sinne sich ändernde Ionenreibung; 3. wird durch Änderung des Druckes der Dissoziationsgrad, α, des gelösten Stoffes geändert werden; 4. wird auch der Dissoziationsgrad des Lösungsmittels, dessen Dissoziationsgrad α' und dessen Leitvermögen λ' sind, durch Druckänderung verändert. Man kann also schreiben:

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta p} = \lambda\frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta p} + \lambda\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p} + \lambda\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p} + \lambda'\frac{1}{\alpha'}\frac{\Delta\alpha'}{\Delta p} \qquad (1)$$

oder

$$\frac{1}{\lambda}\frac{\Delta\lambda}{\Delta p} = \frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta p} + \frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p} + \frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p} + \frac{\lambda'}{\lambda}\frac{1}{\alpha'}\frac{\Delta\alpha'}{\Delta p}. \qquad (2)$$

Die beiden ersten Glieder der Gleichung (2) können nach den im vorhergehenden gegebenen Methoden recht genau berechnet werden, auch die beiden letzten Glieder können mit hinreichender Genauigkeit, wie gezeigt werden wird, abgeleitet werden. Auf die diesbezüglichen quantitativen Bestätigungen der Formel (2) an der Erfahrung sei auf die Arbeit von Bogojawlensky[1] und mir verwiesen.

Hier soll nur mit Hilfe der Gleichung (2) in großen Zügen eine Übersicht über den Druckeinfluß auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Konzentration, dem Dissoziationsgrade des Elektrolyten und der Temperatur, erstrebt werden. Zu diesem Zwecke muß noch der Einfluß des Druckes auf den Dissoziationsgrad des gelösten Stoffes festgestellt werden.

In normaler Konzentration wächst bei der Spaltung von 1 Grammolekül eines binären Elektrolyten in seine Ionen der Binnendruck der Lösung um ca. 200 Atmosphären, diesem Druckzuwachs entspricht bei 18° eine Kontraktion des Volumens, das 1 Grammolekül enthält, von ca. 10 ccm. Die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante k vom äußeren Drucke ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$\frac{\partial \log \text{nat } k}{\partial p} = -\frac{\Delta v}{1000\,RT}.$$

Setzt man hier Δv, die nach Dissoziation von 1 Grammolekül auftretende Volumenänderung der Lösung gleich -10 ccm, $R = 0.08187$, $t = 18°$, so folgt $\frac{\partial \log \text{nat } k}{\partial p} = 0.0004198$. Bei Drucksteigerung um 500 Atmosphären ist $\log k_{p=500} - \log k_{p=0} = 0.09115$ oder k nimmt durch jene Drucksteigerung um $23.35\,\%$ zu.

Um die Änderung des Dissoziationsgrades α, verursacht durch jene Drucksteigerung, zu erfahren, berechnet man $\alpha_{p=0}$ und $\alpha_{p=500}$ aus den Werten $k_{p=0}$ und $k_{p=500}$ für verschiedene Konzentrationen und verschiedene Werte von $k_{p=0}$ mit Hilfe der Gleichung $\alpha = \frac{kv}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4}{kv}} - 1\right)$. v ist die Anzahl von Litern,

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 457.

in der 1 Grammolekül eines binären Elektrolyten gelöst ist. Die Werte $\frac{\alpha_{p=500} - \alpha_{p=0}}{\alpha_{p=0}} \times 100$, die prozentischen Erhöhungen des Dissoziationsgrades bei Drucksteigerung von 0 auf 500 Atmosphären sind in folgender Tabelle aufgeführt.

k	$v = 1000000$	100000	10000	1000	100	10	1	0.1
0.00001	1.5	2.8	9.2	10.4	10.9	10.9	11.0	
0.0001	0.3	1.5	2.8	9.2	10.4	10.9	10.9	11.0
0.001		0.3	1.5	2.8	9.2	10.4	10.9	10.9
0.01			0.3	1.5	2.8	9.2	10.4	10.9
0.1				0.3	1.5	2.8	9.2	10.4
1					0.3	1.5	2.8	9.2
10						0.3	1.5	2.8

Man übersieht jetzt leicht, daß bei wenig dissoziierten Elektrolyten (kleines k) zwischen $v = 10^5$ bis 1 der Druckeinfluß auf den Dissoziationsgrad recht bedeutend ist und mit der Konzentration sich kaum ändert. Bei stark dissoziierten Elektrolyten ist innerhalb des Konzentrationsintervalles v 1000 bis 1 ein Einfluß jener bedeutenden Drucksteigerung auf den Dissoziationsgrad nicht zu erwarten.

Man ist jetzt imstande, den Einfluß des Druckes auf das Leitvermögen stark, mittel und schwach dissoziierter Elektrolyte in Abhängigkeit von der Konzentration zu übersehen. Beginnen wir bei der Konzentration $v = 10^8$ und verfolgen den Druckeinfluß für die Drucksteigerung von 0 auf 500 Atmosphären bei 15° zu kleineren Werten von v, und kommen später auf die ganz verdünnten Lösungen, für die das vierte Glied der Gleichung (2) in Betracht kommt, zurück.

Die Ionenvermehrung durch Volumenverminderung der Lösung beträgt 2.2% und die Verringerung der Viskosität 2.3%, die Summe der beiden ersten Glieder der Gleichung (2) beträgt also 4.5%, und da bei stark dissoziierten Elektrolyten das 3. Glied verschwindet, so muß die Drucksteigerung von 0 auf 500 Atmosphären das Leitvermögen der verdünnten Lösung eines starken Elektrolyten um 4.5% vergrößern. Dieser Wert wird anfangs von der Konzentration ziemlich unabhängig sein, dann aber mit

zunehmender Konzentration kleiner werden. In der Tat fand Röntgen,[1] daß der Druckeinfluß auf die Lösungen stark dissoziierter Elektrolyte mit der Verdünnung dem Grenzwerte 4.5% zustrebt. Die Kurve *III*, Fig. 25, fällt mit der von Röntgen für KCl- und NaCl-Lösungen gefundenen fast zusammen. Für einen Elektrolyten mittlerer Dissoziation, für den k etwa 0.1 beträgt, gibt die Kurve *II* die gesuchte Abhängigkeit, diese Kurve stimmt mit der von Röntgen für $ZnSO_4$-Lösungen gefundenen überein. Schließlich gibt die Kurve *I* die Abhängigkeit des Druckeinflusses für schwach dissoziierte Elektrolyte.

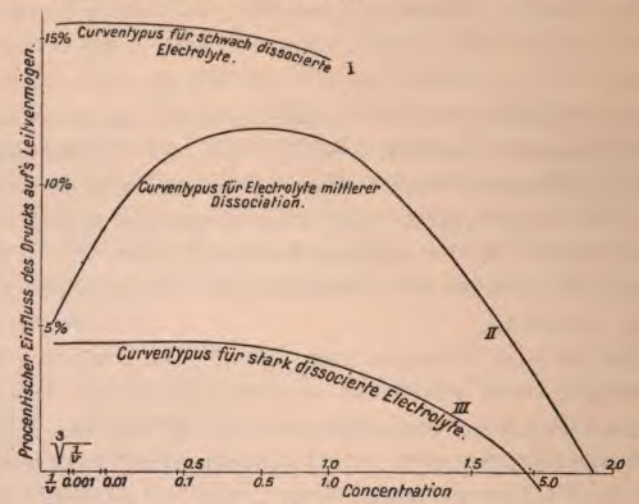


Fig. 25.

Man kann also 3 Typen von Kurven des Druckeinflusses auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Konzentration unterscheiden.

Erhöht man auf ein und derselben Lösung bei verschiedenen Temperaturen den Druck in gleicher Weise, so wird mit steigender Temperatur die Volumverminderung bei 50° durch ein Minimum gehen. Die Viskositätsverminderung durch Druck nimmt mit steigender Temperatur ab und wechselt bei 50° auch für ver-

[1] *Göttinger Nachrichten* (1893), 509.

dünnte Lösungen ihr Vorzeichen. Deshalb wird bei stark dissoziierten Elektrolyten die Verbesserung des Leitvermögens durch Druck etwas über 50° in eine Verschlechterung desselben bei der Drucksteigerung übergehen. Bei schwach dissoziierten Elektrolyten wird die Temperatur des Zeichenwechsels für den Druckeinfluß auf das Leitvermögen viel höher liegen.

Bei den sehr verdünnten Lösungen ist es sehr schwierig, das zur Verdünnung der Lösungen zu benutzende Wasser in solcher Reinheit darzustellen, daß außer den Ionen des gelösten Stoffes nur die Ionen des Wassers vorhanden sind. Deshalb beginnt wegen Anwesenheit anderer schwacher Elektrolyte (Kohlensäure) der prozentische Druckeinfluß auf das Leitvermögen bei sehr erheblich kleineren Werten von v, als dem Dissoziationsgrad des Wassers nach zu erwarten ist, zu wachsen. Mit der Menge jenes schwachen Elektrolyten wird sich die Kurve des Druckeinflusses nach der Konzentration der Lösung sehr erheblich ändern, es kann auf derselben ein scharf ausgeprägtes Minimum, wie früher[1] gezeigt wurde, auftreten. Bei der Lösung eines Elektrolyten in ganz reinem Wasser würde dieses Minimum nicht auftreten, der Druckeinfluß würde von $v = 10^{10}$ mit den Werten von v wachsen und bei ca. $v = 10^{13}$ den Grenzwert von ca. 40 % erreichen. Die Kurven des Druckeinflusses, Fig. 25, scheinen also nur bei kleineren Werten von v auf den Grenzwert 4.5 % hinzuweisen, in Wirklichkeit werden dieselben von $v = 10^{10}$ zu dem hohen Grenzwert von etwa 40 % ansteigen. Dieser Teil des Verlaufs der Kurven *I*, *II* und *III* ist aus geometrischen Gründen in Fig. 25 nicht angedeutet.

b) Der Einfluß des Druckes auf den elektrischen Widerstand in Abhängigkeit vom Druck.

Bei den Lösungen stark dissoziierter Elektrolyte, deren Dissoziationskonstante k 1 bis 10 beträgt, tritt bei der Drucksteigerung von 0 bis 500 Atmosphären für die Konzentrationen $v = 1$ bis 10^{10} eine merkliche Änderung im Dissoziationsgrade der Lösungen nicht ein, infolgedessen ist für solche Stoffe der

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898) 466.

Druckeinfluß auf den elektrischen Widerstand nur durch Volumen- und Viskositätsverringerung des Wassers bedingt. Da diese beiden Veränderlichen, wie oben gezeigt wurde, Funktionen des inneren Druckes sind, so können aus der Abhängigkeit des Druckeinflusses auf das Leitvermögen vom Drucke die ΔK-Werte der Lösungen abgeleitet werden, oder die Gleichung (6), Kap. XI findet hier ihre Anwendung.

Fink[1] bestimmte auf Veranlassung von Röntgen für je 4 bis 5 Lösungen verschiedener Konzentration von NaCl, HCl und $ZnSO_4$ die elektrischen Widerstände unter den Drucken von 1, 109, 200, 300, 400 und 500 Atmosphären.

Die prozentischen Abnahmen der Widerstände bei jenen Drucken hat Fink auf den Widerstand der Lösung unter dem Drucke einer Atmosphäre bezogen und unter q tabelliert. Diese Abnahmen des Widerstandes können durchweg in gutem Anschluß an die Beobachtungen durch Gleichungen folgender Form dargestellt werden:

$$q = a(p - 1) - b(p - 1)^2. \qquad (7)$$

Der Umstand, daß für alle verschieden konzentrierten Lösungen ein und desselben Stoffes die Gleichung (7) die Abhängigkeit der prozentischen Abnahme des elektrischen Widerstandes vom äußeren Drucke widergibt, ist wichtig, er bildet die notwendige Vorbedingung der Darstellbarkeit von q als Funktion des inneren Druckes.

Bei der Berechnung der Gleichungen (7) aus den Finkschen Messungen wurde folgendermaßen verfahren. Um die weniger zuverlässigen Bestimmungen kennen zu lernen, wurden mittels der Bestimmungen bei 200 und 500 Atmosphären die Koeffizienten der Gleichung (7) vorläufig berechnet, und die aus den Gleichungen berechneten mit den gefundenen q-Werten verglichen. Da die Fehler von q und p bei niederen Drucken besonders stark die Koeffizienten der Gleichung beeinflussen, so wurde nebst den Bestimmungen bei 500 Atmosphären immer ein bei möglichst hohen Drucken liegendes Paar so gewählt, daß die aus diesen

[1] *Wied. Ann.* **26** (1885), 481.

Bestimmungen berechnete Gleichung sich besser als eine aus irgend welchen anderen Bestimmungen bei höheren Drucken berechnete Gleichung den Beobachtungen anschloß.

In folgender Zusammenstellung der Gleichungen sind die Nummern der Beobachtungen Finks, die zur Berechnung der betreffenden Gleichungen dienten, in Klammern neben der Gleichung beigeschrieben.

Um nicht alle Finkschen Beobachtungen nebst den berechneten q-Größen aufzuführen, aber doch einen Einblick in den Anschluß der Gleichungen an die Beobachtungen zu geben, folgen für alle Lösungen eines Salzes bei derselben Temperatur die arithmetischen Mittel der Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten q-Werten in Prozenten des Widerstandes beim Drucke einer Atmosphäre: unter 1. das Mittel der Abweichungen mit gleichem Vorzeichen, unter 2. das Mittel der Abweichungen mit dem wirklichen Vorzeichen.

	NaCl		HCl		$ZnSO_4$	
	$t^0 = 0^0$	$t^0 = 18^0$	$t^0 = 0^0$	$t^0 = 18^0$	$t^0 = 0^0$	$t^0 = 18^0$
1.	0.030%	0.035%	0.037%	0.047%	0.065%	0.055%
2.	− 0.030	+ 0.002	− 0.015	− 0.002	− 0.013	− 0.023

Die Mittel der Abweichungen 1. sind bedeutend kleiner als die möglichen Fehler der Bestimmungen. Nur sehr selten kommen einzelne Abweichungen vor, die $\pm$ 0.10% bis $\pm$ 0.15% betragen und einem Fehler von 10—30 Atmosphären der Druckbestimmung entsprechen würden.

Die Beobachtungen bei 18° sind von Fink nicht genau bei 18° ausgeführt, dieselben wurden daher, bevor aus ihnen die Gleichungen berechnet wurden, sämtlich auf die Temperatur von genau 18° reduziert.

NaCl $t = 0$.

1.	$q = 0.01587\ (p-1) - 0.000005977\ (p-1)^2$		(4.5)
2.	0.01163	3717	(2.5)
3.	0.00854	3623	(3.5)
4.	0.00356	0618	(4.5)
		$0.000003334 = b_m$.	

NaCl $t = 18$.

1.	$q = 0{,}009034\ (p-1) - 0.000003044\ (p-1)^2$		(4.5)
2.	0.006820	1778	(3.5)
3.	0.004956	1700	(3.5)
4.	0.003782	2359	(3.5)
		$0.000002220 = b_m$.	

HCl $t = 0$.

1.	$q = 0.01834\ (p-1) - 0.000007083\ (p-1)^2$		(2.5)
2.	0.01552	4608	(3.5)
3.	0.01359	3669	(2.5)
4.	0.00878	1090	(4.5)
5.	0.00705	2880	(3.5)
		$0.000003850 = b_m$.	

HCl $t = 18$.

1.	$q = 0.01121\ (p-1) - 0.000002313\ (p-1)^2$		(2.5)
2.	0.01081	2138	(3.5)
3.	0.01032	3137	(2.5)
4.	0.00743	0242	(2.5)
5.	0.00675	1833	(4.5)
		$0.000001933 = b_m$.	

$ZnSO_4$ $t = 0$.

1.	$q = 0.02808\ (p-1) - 0.000009118\ (p-1)^2$		(3.5)
2.	0.02422	6293	(3.5)
3.	0.01481	6468	(3.5)
4.	0.00823	3490	(4.5)
		$0.000006342 = b_m$.	

$ZnSO_4$ $t = 18$.

1.	$q = 0.02171\ (p-1) - 0.000006146\ (p-1)^2$		(3.5)
2.	0.02054	5938	(3.5)
3.	0.01107	3341	(3.5)
4.	0.00762	3586	(4.5)
		$0.000004752 = b_m$.	

Wenn der Einfluß q des Druckes auf das Leitvermögen als Funktion des äußeren Druckes durch jene zweigliedrige Formel genau dargestellt werden kann, so müssen die Koeffizienten b, die sich auf verschieden konzentrierte Lösungen desselben Stoffes bei derselben Temperatur beziehen, untereinander gleich sein. In der Tat findet man aber hier nicht unerhebliche Abweichungen, welche aber noch innerhalb der Fehlergrenzen der Finkschen

Bestimmungen liegen. Deshalb muß man sich bei den folgenden Rechnungen mit dem Mittel b_m der b-Werte behelfen.

Wenn bei gleichen inneren Drucken zwei Lösungen verschiedener Konzentration C_1 und C_2 gleichen Druckeinfluß auf den elektrischen Widerstand besitzen, so gilt

$$\left(\frac{dq_2}{dp}\right)_{\Delta K_2} = \left(\frac{dq_1}{dp}\right)_{\Delta K_1 + p_1}, \tag{1}$$

es gelten also auch die Gleichungen:

$$\begin{aligned} a_1 - 2\,b_m(p_2 - 1) &= a_2 \\ a_2 - 2\,b_m(p_3 - 1) &= a_3 \\ a_3 - 2\,b_m(p_4 - 1) &= a_4 \text{ usw.} \end{aligned} \tag{2}$$

und da

$$\begin{aligned} p_2 - 1 &= \Delta K_2 - \Delta K_1 \\ p_3 - 1 &= \Delta K_3 - \Delta K_1 \text{ usw.} \end{aligned} \tag{3}$$

ist, so kann man aus den Gleichungen (2) die Differenzen der inneren Drucke zweier Lösungen berechnen. Addiert man diese Differenzen zu dem Werte ΔK_1, welcher aus der Wärmeausdehnung der Lösungen folgt, so erhält man die in folgender Tabelle zusammengestellten ΔK-Werte, die sich aus dem Druckeinfluß auf den elektrischen Widerstand und aus der Wärmeausdehnung der Lösungen ableiten.

	NaCl		HCl		$ZnSO_4$	
	$t = 0°$	$t = 18°$	$t = 0°$	$t = 18°$	$t = 0°$	$t = 18°$
$\Delta K_2 - \Delta K_1 = p_1 - 1 =$	636	499	217	104	304	123
$\Delta K_3 - \Delta K_1 = p_2 - 1 =$	1099	918	366	230	1046	1120
$\Delta K_4 - \Delta K_1 = p_3 - 1 =$	1846	1183	736	978	1565	1483
$\Delta K_5 - \Delta K_1 = p_4 - 1 =$			869	1154		

		ΔK aus dem Einfluß des äußeren Drucks auf den elektrischen Widerstand NaCl		ΔK aus der Wärmeausdehnung
m[1]		$t = 0°$	$t = 18°$	
0.99	ΔK_1	—	—	114
4.99	ΔK_2	750	603	543
9.90	ΔK_3	1213	1032	1093
14.82	ΔK_4	1960	1297	1608

[1] Menge des Gelösten in 100 g Lösung.

m		ΔK aus dem Einfluß des äußeren Drucks auf den elektrischen Widerstand		ΔK aus der Wärmeausdehnung
		HCl		
		$t = 0^0$	$t = 18^0$	
0.98	ΔK_1	—	—	79
5.02	ΔK_2	296	183	418
10.24	ΔK_3	445	309	910
18.16	ΔK_4	815	1057	2064
25.34	ΔK_5	948	1263	2999 [1]
		$ZnSO_4$		
0.96	ΔK_1	—	—	70
9.67	ΔK_2	361	180	696
23.50	ΔK_3	1103	1177	1464
29.64	ΔK_4	1622	1540	1828

Die aus dem Einfluß des äußeren Druckes auf den elektrischen Widerstand der Lösungen und die aus ihren Wärmeausdehnungen, also auf zwei voneinander vollkommen unabhängigen Wegen, erhaltenen ΔK-Werte stimmen in Anbetracht der Wirkung der Versuchsfehler in befriedigender Weise überein. Bei Chlornatriumlösungen sind die aus Finks Messungen berechneten ΔK-Werte etwas größer als die aus den spezifischen Volumen gefundenen. Bei Zinksulfatlösungen findet das Gegenteil statt. Am schlechtesten ist die Übereinstimmung bei Lösungen von Salzsäure.

Man kann nun den elektrischen Widerstand vom Einfluß des inneren Druckes befreien, denselben auf den inneren Druck des Lösungsmittels reduzieren. Hierzu ist die Kenntnis der ΔK-Werte der Lösungen und die der Quotienten $\frac{dq}{dp}$ für $p = 0$ notwendig. Stellt man diese als Funktion jener graphisch dar, so findet man für NaCl- und HCl-Lösungen gerade Linien. q kann also in Abhängigkeit von ΔK durch Gleichungen der Form

$$q = \alpha \Delta K - \frac{\beta}{2} \Delta K^2$$

[1] Dieser Wert ist gradlinig extrapoliert worden und ist wohl um einige 100 Atmosphären zu groß.

dargestellt werden. Die Auswertung dieser Gleichungen ergibt für HCl und NaCl die Gleichungen:

HCl	$t = 0^0$	$q = 0.0183\, \Delta K - 0.0000026\, \Delta K^2$
	$t = 18$	$q = 0.0113\, \Delta K - 0.0000009\, \Delta K^2$
NaCl	$t = 0$	$q = 0.0167\, \Delta K - 0.0000040\, \Delta K^2$
	$t = 18$	$q = 0.0091\, \Delta K - 0.0000018\, \Delta K^2$

Hieraus ergeben sich für Lösungen mit n_v Grammolekülen im Liter folgende Korrektionen, die vom molekularen Leitvermögen zu subtrahieren sind, um den gelösten Stoff bei gleichen physikalischen Bedingungen zu vergleichen. Man ersieht, daß bis zu 0.1 Normallösungen diese Korrektion zu vernachlässigen ist.

			Prozentische Korrektion des Leitvermögens bei	
HCl	n_v	ΔK	0^0	18^0
	4.0	1360	20.1	13.7
	2.0	640	10.6	3.8
	1.0	320	5.5	3.5
	0.5	180	3.2	2.0
	0.1	32	0.6	0.4
	0.01	3	0.0	0.0
NaCl	4.0	2180	17.4	11.3
	2.0	1250	14.7	8.6
	1.0	660	9.3	5.2
	0.5	337	5.0	2.8
	0.1	73	1.2	0.7
	0.01	7	0.1	0.1

3. Der Einfluß des Druckes auf das optische Drehungsvermögen, die Abhängigkeit desselben von der Konzentration und der Einfluß von Salzen auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers.

Das Drehungsvermögen mancher Stoffe wird durch Zusatz von fremden Stoffen zu ihrer Lösung stark beeinflußt, es tritt in diesen Fällen eine Wirkung des inaktiven Stoffes auf das Drehungsvermögen des aktiven Stoffes ein, welche man auf eine Änderung in der Konfiguration des aktiven Stoffes zurückführen kann. Beim Rohrzucker nimmt die spezifische Drehung mit steigender Konzentration ein wenig ab und ein Zusatz von Salzen vermindert die

spezifische Drehung ein wenig. Man kann also versuchen, diese Änderungen auf eine Wirkung des inneren Druckes, der in beiden Fällen wächst, zurückzuführen, wenn auch der äußere Druck die spezifische Drehung des Rohrzuckers vermindert. Diese Bedingung ist in der Tat, wie die Messungen von L. H. Siertsema[1] erwiesen haben, erfüllt. Der quantitative Vergleich des Druckeinflusses mit dem Einfluß von Salzen und Rohrzucker muß also lehren, ob beim Rohrzucker die Wirkung der Salze auf die Konfiguration des gelösten Zuckers gegenüber der Wirkung der Änderungen des inneren Druckes ganz zurücktritt.

L. H. Siertsema bestimmte für Rohrzuckerlösungen, welche m_v Gramm Zucker in 100 ccm Lösung enthielten, den relativen Einfluß einer Druckerhöhung um 100 Atmosphären auf den Drehungswinkel. Berücksichtigt man, daß durch die Druckerhöhung die in der Volumeneinheit vorhandene Menge des Zuckers proportional der Volumenverminderung erhöht wird, so ergeben sich bei 10° für den wirklichen, relativen Einfluß der Druckerhöhung um 100 Atmosphären $\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$ folgende Werte:

m_v	ΔK	$\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$
9.48	238	− 0.00181
18.70	465	− 0.00166
27.84	669	− 0.00128

$\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$ nimmt also mit steigender Konzentration, mit wachsendem inneren Druck ab, und wird dementsprechend auch mit steigendem äußeren Druck abnehmen.

Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration der Zuckerlösungen ist von Tollens und Schmitz bestimmt worden. Der Ausdruck $\frac{\Delta[\alpha]}{[\alpha]\,\Delta m_v}$ gibt den Einfluß der Konzentrationsänderung Δm_v auf das Drehungsvermögen $[\alpha]$.

Nun wird entsprechend Gleichung (5) Seite 142 die Beziehung:

---

[1] *Archives Neerlandaises*, Serie 2, 3 (1899), 79.

$$\frac{\Delta K}{\Delta m_v} = \frac{\frac{\Delta [\alpha]}{[\alpha]\,\Delta m_v}}{\frac{\Delta \gamma}{\gamma\,\Delta p}}$$

bestehen.

Aus den Beobachtungen von Schmitz[1] berechnen sich für folgende Rohrzuckerlösungen folgende Quotienten $\frac{\Delta [\alpha]}{[\alpha]\,\Delta m_v}$ und mittels der von Siertsema bestimmten Werte $\frac{\Delta \gamma}{\gamma\,\Delta p}$ nach obiger Gleichung die Werte $\frac{\Delta K}{\Delta m_v}$:

m_v	$\frac{\Delta [\alpha]}{[\alpha]\,\Delta m_v}$	$\frac{\Delta \gamma}{\gamma\,\Delta p}$	$\frac{\Delta K}{\Delta m_v}$
9.48	− 0.000170	− 0.0000181	9.4
18.70	− 0.000151	− 0.0000166	9.1
27.84	− 0.000132	− 0.0000128	10.3

Siertsema leitete aus den Formeln von Tollens, welche die Abhängigkeit der $[\alpha]$-Werte von der Konzentration darstellen, folgende $\frac{\Delta [\alpha]}{[\alpha]\,\Delta m_v}$-Werte ab:

m_v	$\frac{\Delta [\alpha]}{[\alpha]\,\Delta m_v}$	$\frac{\Delta \gamma}{\gamma\,\Delta p}$	$\frac{\Delta K}{\Delta m_v}$
9.48	− 0.000238	− 0.0000181	13.1
18.70	− 0.000243	− 0.0000166	14.7
27.84	− 0.000068	− 0.0000128	5.6

Aus der Wärmeausdehnung der Lösungen des Rohrzuckers ergibt sich $\frac{\Delta K}{\Delta m_v}$ zu 23 Atmosphären, es sind also die aus dem Druckeinfluß und der Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration abgeleiteten $\frac{\Delta K}{\Delta m_v}$-Werte durchweg zu klein. Ob diese Abweichung durch Fehler der $\frac{\Delta [\alpha]}{[\alpha]\,\Delta m_v}$-Werte oder dadurch bedingt wird, daß die Drehung des Rohrzuckers durch die

[1] *Berl. Ber.* **10**, S. 1414.

Gegenwart anderer Rohrzuckermoleküle etwas erhöht wird, läßt sich nicht entscheiden.

Der Einfluß folgender Salze auf die spezifische Drehung des Rohrzuckers ist von Farnsteiner[1] für 20° bestimmt worden; bezeichnet $\frac{\Delta[\alpha]}{[\alpha]}$ diesen relativen Einfluß, so erhält man bei Division dieser Größen durch den Druckkoeffizienten $\frac{\Delta\gamma}{\gamma\,\Delta p}$ die Erhöhung des inneren Druckes ΔK_R in der Rohrzuckerlösung, welche durch den Salzzusatz hervorgerufen wird. Da für die inneren Drucke der Lösungen zweier Stoffe das Summationsgesetz gilt, so müßte ΔK_R gleich sein der durch Salzzusatz zu Wasser hervorgerufenen Änderung des inneren Druckes ΔK. Man ersieht in folgender Tabelle, daß die Größen ΔK_R beim NaCl und KCl größer sind als die ΔK-Werte und daß für $BaCl_2$ und $CaCl_2$ der Unterschied der umgekehrte ist. Vielleicht sind diese Differenzen durch geringe, direkte Wirkungen des gelösten Salzes auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers bedingt.

	Zucker m_v	Salz m_v	$\frac{\Delta[\alpha]}{[\alpha]}$	$\frac{\Delta\gamma}{\gamma\,\Delta p} \cdot 10^7$	ΔK_R	ΔK
NaCl	9.48	10.07	− 0.0213	− 181	1120	1090
	18.70	21.14	− 0.0452	− 166	2720	2030
KCl	9.48	10.07	− 0.0156	− 181	862	636
	18.70	21.14	− 0.0309	− 166	1960	1150
$BaCl_2$	9.48	10.07	− 0.00584	− 181	323	526
	18.70	21.14	− 0.00855	− 166	515	990
$CaCl_2$	9.48	10.07	− 0.00169	− 181	934	1140
	18.70	21.14	− 0.00357	− 166	2150	2400

Die Abhängigkeit des Drehungsvermögens des Rohrzuckers von der Konzentration, sowie der Einfluß von Salzen auf die Drehung des Rohrzuckers sind in erster Linie durch die Wirkung des inneren Druckes auf das Drehungsvermögen bedingt. Außer dieser Wirkung scheint aber eine direkte Wirkung der gelösten fremden Stoffe, sowie des Rohrzuckers selbst auf sein Drehungsvermögen nicht ausgeschlossen.

[1] Farnsteiner, Über die Einwirkung einiger anorganischer Salze auf das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers. Diss. Jena 1890.

XII. Über die Änderung der Brechungskoeffizienten bei der Verdünnung, der Bildung und der Neutralisation von Lösungen.

Um der Frage, ob die bei der Bildung und Neutralisation auftretenden Änderungen des Brechungskoeffizienten auf Änderungen des inneren Druckes oder auch auf Zustandsänderungen des gelösten Stoffes zurückzuführen sind, näher zu treten, muß der Einfluß des Druckes auf den Brechungskoeffizienten des Lösungsmittels bekannt sein. Der Druckeinfluß auf das Brechungsvermögen ist nur innerhalb sehr geringer Druckgrenzen direkt bestimmt worden, infolgedessen muß fürs erste das für ein kleines Druckintervall gefundene Gesetz auf größere Druckintervalle übertragen werden.

Quincke hat für eine Reihe von Flüssigkeiten die Beziehung $\frac{n-1}{d} = \text{konst.}$ gefunden. Ersetzt man hier d durch $\frac{1}{v}$, so erhält man die Gleichung $(n-1)v = \text{konst.}$, welche durch Differentation nach dem äußeren Drucke p die Gleichung

$$\frac{d(n-1)}{dp} = -(n-1)\frac{1}{v}\frac{dv}{dp} \qquad (1)$$

gibt.

Hiernach müßte der Druckeinfluß auf den Brechungskoeffizienten zu dem Kompressibilitätskoeffizienten $\frac{1}{v}\frac{dv}{dp}$ in einem konstanten Verhältnis stehen, welches gleich $n-1$ ist. Von Quincke[1] ist diese Beziehung bis zu Druckänderungen von $^3/_4$ Atmosphären geprüft und bei verschiedenen Flüssigkeiten als gültig befunden worden. Auch nach Röntgen[2] trifft diese Beziehung bei Wasser zu, bei anderen Flüssigkeiten ist das Verhältnis, in dem $\frac{d(n-1)}{dp}$ und $\frac{1}{v}\frac{dv}{dp}$ zueinander stehen, etwas geringer als der $(n-1)$-Wert. Man darf aber nicht vergessen, daß die Fehler der Kompressibilitätskoeffizienten nicht unerhebliche

[1] *Wied. Ann.* **19** (1883), 431.
[2] *Wied. Ann.* **44** (1891), 49.

sind, infolgedessen scheint es, daß vorderhand eine Entscheidung für oder wider die obige Formel nicht möglich ist. Beim Wasser, mit dem wir es späterhin ausschließlich zu tun haben werden, stimmt der nach obiger Formel berechnete Wert von $\frac{dn}{dp}$ sowohl nach Quincke als auch nach Röntgen und Zehnder[1] mit dem gefundenen Wert gut überein, vielleicht weil $\frac{dv}{dp}$ für Wasser sicherer bekannt ist als für die anderen Flüssigkeiten.

Integriert man Gleichung (1) so erhält man

$$\int d(n-1) = -(n-1)\int \frac{1}{v}\frac{dv}{dp}\,dp.$$

Bezeichnet man die Änderungen von n bei beliebigen Änderungen des äußeren Druckes p mit Δn und die entsprechenden Änderungen des Volumens mit Δv, so gilt, da $\Delta v = \int \frac{dv}{dp}\,dp$ bei Druckänderung bis zu 500 Atmosphären nur höchstens 2% kleiner ist als $\int \frac{1}{v}\frac{dv}{dp}\,dp$, sehr angenähert die Gleichung

$$\frac{\Delta n}{\Delta v} = -(n-1). \qquad (2)$$

Diese Gleichung stellt also in erster Annäherung den Einfluß des äußeren Druckes und auch den des inneren Druckes auf den Brechungskoeffizienten dar, wenn bei gleichen inneren Drucken gleiche Inkremente des äußeren und inneren Druckes gleiche Änderungen des Brechungskoeffizienten hervorrufen.

Wenn die Änderungen des Brechungskoeffizienten bei der Verdünnung, der Bildung und der Neutralisation von Lösungen durch die Gleichung (2) wiedergegeben werden können, so wird hieraus folgen, daß die betreffenden Änderungen von n nur durch Änderung des inneren Druckes bedingt sind. Im anderen Falle könnte man die Änderung von n, welche durch die Zustands-

[1] *Wied. Ann.* **34** (1888), 91.

änderungen des gelösten Stoffes, z. B. durch die Ionisierung, bedingt sind, berechnen, nachdem man den Brechungskoefffzienten von der Wirkung des inneren Druckes befreit hat.

a) Änderungen von n bei Konzentrationsänderung der Lösungen.

W. Hallwachs[1] hat über diesen Gegenstand eine sehr sorgfältige Untersuchung veröffentlicht. Er kam zu dem Resultat, daß bei Lösungen in Wasser der Ausdruck $1000\, v\, \Delta n + \frac{1}{3}\varphi$ in einigen Fällen unabhängig, in anderen in sehr geringem Grade abhängig von der Konzentration ist. Hier bedeutet φ das scheinbare Molekularvolumen des gelösten Stoffes in der Lösung und v das Volumen der Lösung, welche die dem Volumen φ entsprechende Menge des gelösten Stoffes enthält. Ist nun $1000\, v\, \Delta n + \frac{1}{3}\varphi$ unabhängig von der Konzentration, so ergibt sich bei der Differentiation jenes Ausdruckes nach der Konzentration m die Gleichung $\frac{d\, 1000\, v\, \Delta n}{dm} = -\frac{1}{3}\frac{d\varphi}{dm}$. Der Wert $n - 1$ des Lösungsmittels Wasser bei der Versuchstemperatur ist so nahe $= \frac{1}{3}$, daß wir ohne Bedenken auch schreiben können

$$\frac{d\, 1000\, v\, \Delta n}{d\varphi} = -(n-1). \qquad (3)$$

Bei Änderung der Konzentration ändern sich n und v in demselben Verhältnis, in dem sie sich bei Änderungen des äußeren Druckes verändern.

Die Änderung des Brechungskoeffizienten durch Ionisation verschwindet also bei vielen Salzen, wie bei NaCl, $MgSO_4$, $ZnSO_4$ usw., obwohl der Dissoziationsgrad sich innerhalb der von Hallwachs untersuchten Konzentrationsintervalle erheblich ändert, gegenüber der Wirkung des inneren Druckes auf den Brechungskoeffizienten des Wassers.

---

[1] *Wied. Ann.* **53** (1894), 1 und **47** (1892).

b) Volumen und Brechungskoeffizient bei der Bildung von Lösungen.

Die Änderung des Brechungskoeffizienten kann als eine Änderung der Lichtgeschwindigkeit aufgefaßt werden. Um die Änderung des Brechungskoeffizienten bei einem Vorgange, wie der Bildung einer Lösung, zu erfahren, hat man die Zeitverluste bei Durchstrahlung gleich langer Strecken der Lösungskomponenten vor und nach der Mischung zu vergleichen. Zu diesem Zwecke nehme man Zylinder von der Höhe der Längeneinheit und vom Querschnitte der Flächeneinheit, fülle einen mit den Lösungskomponenten im unvermischten Zustande und den anderen mit der Lösung. Erfüllen im ersten Zylinder die Volumen der Lösungskomponenten v_1 und v_2 die Volumeneinheit, so geben $v_1 (n_1 - 1)$ und $v_2 (n_2 - 1)$ die Zeitverluste in den Komponenten bei der Durchstrahlung der Weglängen v_1 und v_2. Der entsprechende Zeitverlust bei Durchstrahlung der Längeneinheit der Lösung beträgt $(n_3 - 1) \times 1$. Die Differenz $v_1 (n_1 - 1) + v_2 (n_2 - 1) - (n_3 - 1)$ gibt die gesuchte Änderung der Brechungskoeffizienten Δn bei der Bildung der Lösung.

Nach C. Pulfrich[1] gilt die Beziehung

$$\frac{N - Nv}{N} = \alpha \frac{D - Dv}{D}.$$

Hier ist $N = n_3 - 1$ und $N - Nv$ ist, wie sich beim Vergleich mit der Definition Pulfrichs ergibt, gleich Δn. D bezeichnet die Dichte der Lösung und Dv die nach der Mischungsregel berechnete Dichte. $\frac{D - Dv}{D}$ ist also gleich der Volumenänderung $-\Delta v$, welche der Prozeß, der von der Änderung des Brechungskoeffizienten Δn begleitet ist, verursacht. An Stelle der Gleichung Pulfrichs kann man also schreiben:

$$-\frac{\Delta n}{\Delta v} = (n_3 - 1)\alpha. \qquad (4)$$

Besitzen die beiden Lösungskomponenten gleiche Brechungskoeffizienten, so wird $\alpha = 1$ und $\frac{\Delta n}{\Delta v} = -(n_1 - 1)$.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **4** (1889), 561.

In der Tat ergibt sich aus den Untersuchungen Buchkremers,[1] daß α sich desto mehr der Einheit nähert, je weniger verschieden die Brechungskoeffizienten der Komponenten voneinander sind. Für Essigsäure und Wasser fand Buchkremer $\alpha = 1.1$, für Propionsäure und Wasser $\alpha = 1.2$ und für Methylalkohol und Wasser $\alpha = 0.91$.

Sind die Brechungskoeffizienten der Komponenten verschieden, wie bei Äther und Benzol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, so wachsen die α-Werte auf 1.58 und 2.1, dann treten also erhebliche Abweichungen von der Beziehung (2) auf.

c) Änderungen des Volumens und des Brechungskoeffizienten bei der Neutralisation.

Untersuchen wir, wie die Änderungen von n und v bei der Neutralisation zueinander sich verhalten. Die betreffenden Änderungen sind von Ostwald[2] für zahlreiche Beispiele bestimmt worden. In folgender Tabelle sind die Quotienten $-\frac{\Delta n}{\Delta v}$ für die Neutralisation von normalen Lösungen von KOH, NaOH und NH_3 mit normalen Lösungen der in der ersten Kolumne angegebenen Säuren aufgeführt.

	$-\frac{\Delta n}{\Delta v}$		
	KOH	NaOH	NH_3
HNO_3	0.448	0.448	0.216
HCl	0.452	0.458	0.225
HBr	0.467	0.469	0.178
HJ	0.474	0.473	0.155
CCl_3COOH	0.446	0.454	0.305
CCl_2HCOOH	0.436	0.428	0.356
$CClH_2COOH$	0.392	0.387	0.400
CH_3COOH	0.381	0.381	0.397
C_2H_5COOH	0.406	0.398	0.392
Buttersäure	0.400	0.393	0.392
Isobuttersäure	0.403	0 402	0.393
Milchsäure	0.427	0.423	0.373

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 161.
[2] *Journ. prakt. Chem.* (N. F.) **18** (1878), 328.

Man bemerkt, daß zwischen den Quotienten $\frac{\Delta n}{\Delta v}$, die sich auf die Neutralisation einer starken Säure, und denen, die sich auf die Neutralisation einer schwachen Säure beziehen, ein wesentlicher Unterschied besteht. Bei der Neutralisation einer starken Base mit einer starken Säure schwanken die Quotienten $\frac{\Delta n}{\Delta v}$ um den Wert 0.46, bei der Neutralisation einer schwachen Säure mit einer starken Base um den Wert 0.39. Beide Quotienten unterscheiden sich von dem theoretischen Werte $\frac{1}{3}$, welchen man zu erwarten berechtigt wäre, wenn sowohl die Änderung des Volumens, als auch die des Brechungskoeffizienten nur durch eine Änderung des inneren Druckes beim Neutralisationsvorgange bedingt wären.

Es folgt hieraus, daß sich die Molekularrefraktion des Wassers beim Übergang in H- und OH-Ionen, sowie die des NH_3 bei der Bildung von NH_4-Ionen ändern. Diese Änderungen können unter folgenden Voraussetzungen berechnet werden. Nimmt man an: 1. daß die Volumenänderungen bei der Neutralisation von KOH und NaOH nur durch Änderungen des inneren Druckes in der Lösung hervorgerufen werden und 2., daß die durch Änderungen des inneren Druckes bedingten Änderungen des Brechungsexponenten und des Volumens im Verhältnisse von 1 zu 3 stehen, so findet man, daß die Äquivalentrefraktion des H bei der Ionisation um 1.8, die des Hydroxyls um 0.7 wächst und daß der Reaktion $NH_3 + H = NH_4$ ein Zuwachs der Äquivalentrefraktion von 3.2 entspricht.[1]

Durch die elektrolytische Dissoziation ändert sich gewöhnlich die Refraktion des gelösten Stoffes nicht, die hierbei auftretenden Änderungen sind durch Änderungen des inneren Druckes bedingt, nur bei der Ionisierung des Wassers und des NH_3 tritt eine Änderung der Refraktion ein.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **21** (1896), 543.

XIII. Die Oberflächenspannung in Beziehung zum inneren Druck der Lösungen.

In der planen Oberfläche einer Flüssigkeit besteht um jeden Punkt derselben eine Spannung, deren Betrag in allen Punkten und allen Richtungen desselben Niveaus derselbe ist. Diese Spannung auf der Längeneinheit an einer in demselben Niveau liegenden geraden Linie ist die Oberflächenspannung.

Wäre die Oberfläche einer Flüssigkeit in Wirklichkeit eine mathematische Fläche ohne jegliche Dicke, würde also die Dichte der Flüssigkeit in einem Punkte sprungweise von der Dichte der Flüssigkeit zur Dichte des Dampfes fallen, so müßte man erwarten, daß die Oberflächenspannung direkt proportional dem inneren Drucke in der Flüssigkeit wäre. Es würde dann für eine chemisch homogene Flüssigkeit die Gleichung $\frac{\alpha}{K} = \text{konst.}$ gelten, und für Lösungen müßte, wenn $\Delta\alpha$ die Differenz der Oberflächenspannung des Lösungsmittels und der Lösung bedeutet, die analoge Beziehung, $\frac{\Delta\alpha}{\Delta K} = \text{konst.}$, bestehen.

Wenn aber die Oberfläche einer Flüssigkeit eine endliche Dicke, in der sich die Dichte von Flüssigkeit zum Dampf hin kontinuierlich ändert, besitzt, so brauchen jene beiden einfachen Beziehungen nicht mehr zu bestehen. Dann wird auch für Flüssigkeiten, die nur aus einer einzigen Molekülart bestehen, α das Integral einer Funktion von K zwischen den Grenzen K und Null sein, welches den K-Werten verschiedener Flüssigkeiten nicht mehr proportional zu sein braucht. Bei Flüssigkeiten mit mehreren polymeren Molekülarten und bei binären Mischungen kommt noch eine weitere Komplikation hinzu. Hier wird entsprechend dem Gefälle der Dichte in der Oberflächenschicht die Konzentration, wie die Dichte, sich mit der Höhe in der Oberflächenschicht ändern.

Die Tatsachen, welche über die Oberflächenspannung der Lösungen festgestellt sind, lehren, daß von einer Proportionalität

der Änderung des inneren Druckes, ΔK, und der Oberflächenspannung, $\Delta \sigma$, nicht die Rede sein kann.

Hieraus ist zu schließen, daß in der Oberflächenschicht keine diskontinuierliche Änderung der Dichte, sondern eine kontinuierliche Änderung derselben stattfindet, und daß sich die Konzentration der Lösung in der Oberflächenschicht ebenfalls kontinuierlich ändert. Eine exakte Angabe der Konzentrationsänderungen ist beim jetzigen Zustande des Gebietes nicht möglich, wohl aber kann man dasselbe in qualitativer Hinsicht von diesem Gesichtspunkt aus übersehen, hierbei beschränken wir uns im folgenden auf die Oberflächenspannungen der Lösungen des Wassers und insbesondere auf die Resultate der Arbeiten von Volkmann,[1] J. Traube[2] und Forch.[3]

Ihrer Wirkung auf die Oberflächenspannung des Wassers nach kann man die Stoffe in zwei Gruppen einteilen.

Die Stoffe der ersten Gruppe sind im Dampf über ihrer Lösung in merklicher Menge vorhanden, also flüchtig, und alle diese Stoffe vermindern, gleichgültig ob ihre ΔK-Werte positiv oder negativ sind, die Oberflächenspannung des Wassers. Bei den Alkoholen (Traube): Methylalkohol, Äthylalkohol usw., bei denen die ersten Zusätze den inneren Druck des Wassers erniedrigen, ist die Erniedrigung, welche die ersten Zusätze auf die Oberflächenspannung des Wassers hervorbringen, besonders groß, mit wachsender Konzentration nehmen dieselben ab. Bei Stoffen mit einem positivem ΔK-Werte ist die anfängliche Erniedrigung der Oberflächenspannung erheblich geringer und nimmt mit steigender Konzentration zu, wie bei HNO_3, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure usw. (Forch) und HCl (Volkmann). Bei den Natronsalzen der Butter- und Valeriansäure fand Forch, obwohl diese als Salze nicht flüchtig sind, eine Erniedrigung der Oberflächenspannung. Diese beiden Ausnahmen lassen sich wohl darauf zurückführen, daß diese Salze in der Lösung hydrolysiert sind,

---

[1] *Wied. Ann.* **17** (1882), 376.
[2] *Journ. prakt. Chem.* **34** (1886), 295.
[3] *Wied. Ann.* **68** (1899), 801.

und daß die freie Säure die Erniedrigung der Oberflächenspannung hervorbringt.

Da das Wasser eine besonders große Oberflächenspannung besitzt und die Stoffe der ersten Gruppe durchweg eine viel geringere als die des Wassers, so kann man die Verminderung der Oberflächenspannung des Wassers darauf zurückführen, daß der gelöste Stoff in der Oberfläche sich anreichert.

Die Stoffe der zweiten Gruppe, die nicht flüchtigen Stoffe, haben durchweg positive ΔK-Werte und erhöhen auch ausnahmslos die Oberflächenspannung des Wassers.

Besteht auch hier vielleicht bei demselben Salz eine Proportionalität zwischen den ΔK- und $\Delta \alpha$-Werten bei Änderung der Konzentration, so ist eine solche doch nicht mehr zu erkennen, wenn in der Lösung das eine Salz durch ein anderes ersetzt wird. Um diese Verhältnisse an den Messungen direkt zu verfolgen, sind in folgender Tabelle für die Lösungen der Konzentration m Gramm Salz in 100 Gramm Wasser die Erhöhungen der Oberflächenspannungen des Wassers $\Delta \alpha$ nach Volkmann mit den für diese Konzentrationen interpolierten ΔK-Werten, die aus der Wärmeausdehnung abgeleitet sind, zusammengestellt.

Für Lösungen verschiedener Konzentration desselben Salzes sind die Quotienten $\frac{\Delta \alpha}{\Delta K}$ mit Ausnahme der Lösungen von $MgCl_2$ innerhalb der Fehlergrenzen der $\Delta \alpha$- und ΔK-Werte unabhängig von der Konzentration. Sowohl die ΔK-Werte als auch die $\Delta \alpha$-Werte wachsen, wie Volkmann und Forch bemerkten, etwas langsamer als die Konzentration m. Ob aber wirklich eine strenge Proportionalität zwischen den ΔK- und $\Delta \alpha$-Werten für dasselbe Salz bei Änderung der Lösungskonzentration stattfindet, muß wegen der Fehler der betreffenden Größen dahingestellt bleiben. Dagegen lassen die Messungen von Volkmann an Lösungen mit erhöhter Oberflächenspannung deutlich erkennen, daß bei einer Änderung des gelösten Stoffes Proportionalität zwischen $\Delta \alpha$ und ΔK nicht besteht. Übersieht man die aus den Messungen von Volkmann für jedes Salz sich ergebenden Mittelwerte der Quotienten

$\frac{\Delta\alpha}{\Delta K} \times 10^5$, so bemerkt man, daß diese Quotienten von 13—72, also um das 6fache ihres Betrages, schwanken. Es ist also als sicher festgestellt zu betrachten, daß zwischen den ΔK- und $\Delta\alpha$-Werten verschiedener Salze, welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen, Proportionalität nicht besteht.

$\Delta\alpha$-Werte nach Volkmann für 15—16°

NaCl					K_2SO_4				
m	$\Delta\alpha$	ΔK	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta K} \times 10^5$	Mittel	m	$\Delta\alpha$	ΔK	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta K} \times 10^5$	Mittel
6.9	0.195	710	27		4.7	0.09	348	26	24
18.5	0.51	1665	31	31	9.9	0.15	680	22	
34.9	0.97	2790	35						
KCl					$MgCl_2$				
7.7	0.17	447	38		4.6	0.15	207	72	72
17.9	0.35	916	38	41	11.0	0.36	500	72	
32.7	0.62	1310	47		23.8	0.85	880	97	
NH_4Cl					34.6	1.33	1040	128	
10.7	0.24	574	42						
22.4	0.52	1030	50	46	$CaCl_2$				
35.9	0.77	1650	47		7.0	0.21	420	50	52
$NaNO_3$					14.9	0.45	835	54	
7.9	0.12	833	14						
18.2	0.25	1950	13	13	$BaCl_2$				
45.0	0.53	4800	11		5.8	0.105	320	33	
KNO_3					11.2	0.18	590	31	32
7.0	0.095	550	17		22.0	0.33	1010	33	
13.7	0.12	1000	12	14	35.1	0.52	1610	32	
24.9	0.23	1820	13						
Na_2SO_4					$ZnSO_4$				
3.8	0.08	383	21		6.4	0.06	410	15	
9.3	0.18	870	21	21	16.9	0.13	1030	13	15
13.7	0.26	1220	21		29.0	0.23	1390	16	

XIV. Über die Beziehungen des inneren Druckes zur Dampfspannung.

Die Wirkung einer Erhöhung des äußeren Druckes auf die Dampfspannung einer Lösung kann man aus dem osmotischen Druck ableiten. Der osmotische Gleichgewichtsdruck macht die Dampfspannung der Lösung gleich der Dampfspannung des Lösungsmittels. Denn nur, wenn die Dampfspannungen von Lösung und Lösungsmittel an der semipermeablen Wand einander gleich sind, kann das Gleichgewicht bestehen. Die Dampfdruckerniedrigung einer Lösung dividiert durch ihren osmotischen Druck gibt den Einfluß des äußeren Druckes auf den Dampfdruck. Eine Vermehrung des äußeren Druckes vermehrt also auch den Dampfdruck. Wollte man das Prinzip, daß gleiche Änderungen des äußeren und des inneren Druckes, bedingt durch Konzentrationsänderungen, gleiche Änderungen auf die Eigenschaften hervorbringen, auch auf die Dampfspannungen übertragen, so würde man zum Resultat kommen, daß der Dampfdruck durch den gelösten Stoff erhöht werden sollte, und zwar um einen Betrag, welcher die beobachtete Dampfdruckerniedrigung um etwa das Zehnfache ihres Wertes übertrifft. Dieser Widerspruch ist aber im Wesen der Erscheinungen nicht begründet, sondern nur durch die formale Übertragung eines Prinzips auf Erscheinungen, welche einer anderen Behandlung bedürfen, bedingt. Für diejenigen Eigenschaften, auf welches das Äquivalenzprinzip angewandt werden kann, ist es gleichgültig, in welcher Weise die Änderung des inneren Druckes zustande kommt, ob der innere Druck durch Änderung des äußeren Druckes oder durch Änderung der Molekularattraktion geändert wird. Für diese Eigenschaften ist nur der Gesamtbetrag des inneren Druckes von Bedeutung. Für den Dampfdruck einer Lösung ist es aber nicht gleichgültig, ob der innere Druck der Lösung durch Änderung der Molekularanziehung oder durch Änderung des äußeren Druckes sich ändert. Erhöhung der Molekularanziehung verkleinert und Erhöhung des äußeren Druckes vergrößert die Dampfspannung. Die Ursachen dieser

Tatsachen veranschaulicht folgendes molekularkinetische Bild. Durch die Anziehung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes werden die flüchtigen Moleküle veranlaßt, die Flüssigkeit im Gleichgewichtszustande mit dem Dampf in geringerer Anzahl zu verlassen, als wenn diese Kräfte nicht wirken würden; dagegen wird durch die Vermehrung der Anzahl von Molekülen in der Volumeneinheit bei Wirkung des äußeren Druckes auch die Zahl der Moleküle im Dampf vermehrt, also auch die Dampfspannung vergrößert werden.

Die komplizierte Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Konzentration kann man sich nach van der Waals[1] am einfachsten in folgender Weise veranschaulichen. Durch Gegenwart der Moleküle des gelösten Stoffes werden die Moleküle des flüchtigen Lösungsmittels behindert, in derselben Anzahl wie aus dem reinen Lösungsmittel in den Dampf zu treten, und ferner wirkt die Anziehung zwischen den Molekülen beider Stoffe, also die Vermehrung des inneren Druckes behindernd auf den Austritt der Moleküle des flüchtigen Lösungsmittels. In verdünnten Lösungen muß die erste Ursache überwiegen, da bei großer Verdünnung nur das Molekulargewicht des gelösten Stoffes von Einfluß auf die Dampfdruckerniedrigung ist, mit steigender Konzentration wird die Wirkung der zweiten Ursache merklich, da hier Abweichungen von den Dampfdruckgesetzen verdünnter Lösungen auftreten. Die Abweichungen von den Dampfdruckgesetzen verdünnter Lösungen sind nach van der Waals nicht auf die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes zurückzuführen, wie es zu verschiedenen Malen versucht worden ist, sondern auf die Molekularattraktion zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel, welche in der Regel, sowohl bei Elektrolyten als Nichtelektrolyten größer ist, als die Molekularattraktion im Lösungsmittel. Aus diesem Resultate von van der Waals folgt dann direkt, daß die Differenz der inneren Drucke der Lösung und des Lösungsmittels erhebliche positive Werte besitzen muß, und hieraus folgt weiter, daß die Eigenschaften

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 5 (1890), 132 und 8 (1891), 183.

der Lösungen mit einem vom inneren Druck abhängigen Gliede behaftet sein müssen, wie wir das gesehen haben. Alle Regeln, zu denen wir auf Grund voneinander unabhängiger Erfahrungen kamen, so z. B. die Regeln über die Änderungen des Volumens der Lösungen bei Änderungen der Temperatur und des Druckes, lassen sich aus dem Resultate von van der Waals ableiten.

Es stehen also die richtigen Folgerungen aus der Abhängigkeit der Dampfspannung von der Konzentration mit den Folgerungen, welche man insbesondere aus dem Verhalten der Lösungen bei Änderungen des Druckes und der Temperatur zu ziehen hat, in bester Übereinstimmung.

Den quantitativen Zusammenhang den ΔK-Werte mit den Abweichungen der Dampfdrucke vom Raoultschen Gesetz zu finden ist bisher nicht gelungen. Folgende Bemerkungen im Anschluß an van der Waals mögen Anregungen zur weiteren Verfolgung dieses Weges geben.

Wenn der gelöste Stoff nicht flüchtig ist, so kann nach van der Waals der Dampfdruck der Lösung p in Abhängigkeit von der Konzentration x des gelösten Stoffes, welche in Grammolekülen desselben pro 1 Grammolekül der ganzen Lösung gegeben sei, durch die Formel

$$p = p_1 (1 - x) e^{\alpha x^2} \tag{1}$$

wiedergegeben werden. Hier bedeuten p_1 den Dampfdruck des Lösungsmittels und α eine Konstante. Die Konstante α hat eine sehr komplizierte Bedeutung und hängt vom Volumen der Moleküle b_1 und b_2 beider Stoffe und ihrem b_x-Wert in der Lösung, dann aber noch von der Molekularattraktion beider Stoffe a_1 und a_2 und ihrer Molekularattraktion a_x in der Lösung ab. Die Berechnung von α aus den Formeln von van der Waals kann nicht durchgeführt werden, da die b- und a-Werte für die Lösung nicht bestimmbar sind. Setzt man in erster Annäherung die Werte $b_1 = b_2 = b_x$, so ergibt sich $\alpha x^2 = \gamma \Delta K$, wo γ eine Konstante bedeutet.

Nach Einführung dieses Wertes in (1) erhält man

$$p = p_1 (1 - x) e^{\gamma \Delta K}. \tag{2}$$

Diese Formel ist, wie Gleichung (1), eine Annäherungsformel, hat aber vor jener den Vorzug, daß in derselben nur experimentell bestimmbare Größen vorkommen. Auf Grund unserer Kenntnisse über die Abhängigkeit von ΔK von der Konzentration x kann man die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Konzentration übersehen.

Nähert sich mit abnehmender Konzentration ΔK dem Nullwert, so wird $e^{\gamma \Delta K} = 1$ und $\frac{p_1 - p}{p_1} = x$, es folgt das Grenzgesetz von Raoult.

Wenn dieses Gesetz für alle Konzentrationen gelten würde, $\Delta K = 0$ wäre, so würde die Gerade CB (Fig. 26) die Abhängigkeit des Dampfdruckes eines Nichtelektrolyten von der Konzentration wiedergeben. Wenn aber ΔK positive Werte hat und sich mit der Konzentration vom inneren Drucke K_1 bis K_2 der unvermischten Komponenten ändert, indem der Wert $K_1 + \Delta K$ durch ein Maximum geht (Fig. 27), so wird sich der Dampfdruck

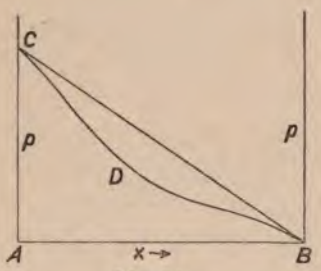


Fig. 26.

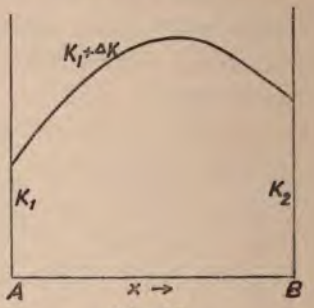


Fig. 27.

auf der Kurve CDB ändern. In den Punkten C und B wird die Kurve CDB von der Geraden CB tangiert, weil in diesen Punkten das Raoultsche Gesetz gilt, indem $\Delta K = 0$ wird. So lange ΔK positive Werte hat, wird die Kurve CDB unterhalb der Geraden CB liegen.

Bei den Lösungen von Elektrolyten kommt nach van der Waals noch eine Komplikation bei kleinen Werten von x dadurch hinzu, daß mit wachsendem x die Zahl der gelösten Mole-

küle durch Rückgang der Dissoziation langsamer zunimmt als x wächst. Bei einem binären Elektrolyten wird die Dampfdruckkurve CD (Fig. 28) für $x = 0$ die Gerade, welche den Punkt C mit dem Punkte $x = 0.5$ auf der Abszissenachse verbindet, tangieren. Wenn nun der Rückgang der Dissoziation bei kleinen Werten von x ein erheblicher ist, so kann der Fall eintreten, daß bei kleinen Werten von x die Kurve CD oberhalb der Geraden $Cx = 0.5$ verläuft, obwohl ΔK auch hier positive Werte besitzt.

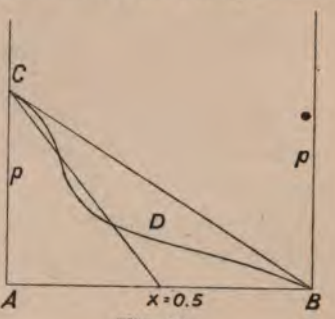


Fig. 28.

Die quantitative Prüfung der Formel (2) stößt auf Schwierigkeiten, denn für Nichtelektrolyte besitzen wir kein genügendes Versuchsmaterial und für Elektrolyte müßte man vor allem die Dampfdrucke von dem Einflusse der Dissoziation befreien, was aber nicht ausführbar ist, da man die Dissoziationsisotherme nur dann berechnen kann, wenn der Wert ΔK wie für schwache Säuren und Basen verschwindend klein ist. Bei den starken Elektrolyten treten aber durch den Unterschied der Molekularattraktion des nichtdissoziierten und des dissoziierten Salzes Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz auf, die bisher nicht quantitativ in Abhängigkeit von der Molekularattraktion verfolgt werden konnten.

Zum Schluß ist noch eine Erscheinung, welche eng mit der Erhöhung des inneren Druckes bei der Bildung von Lösungen zusammenhängt, zu erwähnen. Es ist die Erscheinung des Aussalzens.

Fügt man zur gesättigten Lösung eines Gases ein Salz, so entwickelt sich das Gas aus der Lösung; das Gas wird gleichsam aus der Lösung herausgepreßt.

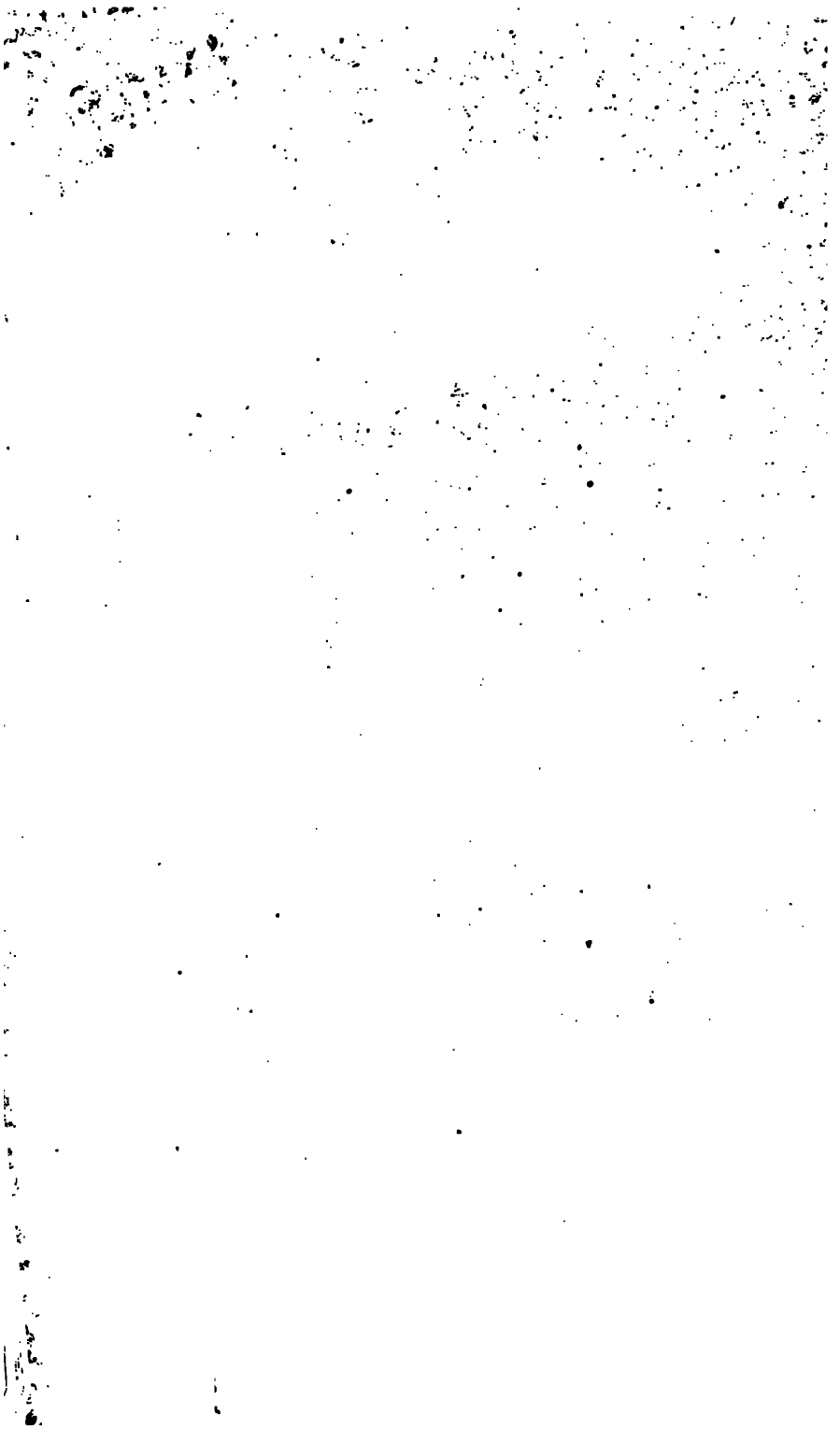
Diese Erscheinung ist eine ganz allgemeine; wenn zwischen dem Stoff, an dem die Lösung gesättigt ist, und dem zur gesättigten Lösung hinzugesetzten Stoff keinerlei chemische Reaktionen vor sich gehen, so wird durch den Zusatz die Löslichkeit durchweg erniedrigt, wenn der innere Druck in der Lösung durch

den Zusatz wächst. Das wesentliche der Erscheinung kann man wohl durch folgende Annäherung wiedergeben:

$$\log \frac{x_0}{x} = c\,\Delta K.$$

Hier bedeutet x_0 die Löslichkeit im reinen Lösungsmittel, x die Löslichkeit in einer Lösung, deren innerer Druck um ΔK gegen den inneren Druck im Lösungsmittel erhöht ist, und c eine von der Temperatur unabhängige Konstante. Für kleine Salzzusätze wird man mit hinreichender Genauigkeit schreiben können

$$\frac{x_0 - x}{x_0} = c\,\Delta K.$$

Es ist bemerkenswert, daß sowohl die Werte $\log \frac{x_0}{x}$ für die Löslichkeit des Wasserstoffes in Salzlösungen nach Steiner,[1] als auch die ΔK-Werte der Lösungen pro Grammäquivalent Salz um einen Mittelwert schwanken.

[1] *Wied. Ann.* 52 (1894), 275.